



**Aalto-yliopisto**  
**Kemian tekniikan**  
**korkeakoulu**

**Kemian tekniikan korkeakoulu**

**Materiaalitekniikan tutkinto-ohjelma**

**Kim Kristian Kavander**

**KULLAN SYANIDIVAPAA LIUOTUS PIIRIKORTTIROMUSTA**

**Diplomityö, joka on jätetty opinnäytteenä tarkastettavaksi diplomi-insinöörin  
tutkintoa varten Espoossa 23.5.2016.**

**Valvoja**

**Professori Mari Lundström**

**Ohjaaja**

**TkT Jari Aromaa**

**DI Jussi-Pekka Partio**

---

**Tekijä** Kim Kavander

---

**Työn nimi** Kullan syanidivapaa liuotus piirikorttiromusta

---

**Laitos** Materiaalitekniikan laitos

---

**Professuuri** Hydrometallurgia ja korroosio

**Professuurikoodi** MT-85

---

**Työn valvoja** Professori Mari Lundström

---

**Työn ohjaaja(t)/Työn tarkastaja(t)** TkT Jari Aromaa ja DI Jussi-Pekka Partio

---

**Päivämäärä** 23.05.2016

**Sivumäärä** 88 + 3

**Kieli** Suomi

---

## Tiivistelmä

Sähkö- ja elektroniikkaromu eli SER on maailman nopeimmin määrältään kasvava jätevirta 3-5 %:n vuotuisella kasvulla. SER:a muodostuu tällä hetkellä maailmassa noin 30-50 miljoonaa tonnia vuosittain ja sen kierrätys on ekologisista ja taloudellisista syistä kiinnostuksen kohteena. Erityisenä mielenkiinnon kohteena SER:n metallien kierrätyksessä on kulta sen korkean hinnan takia. Piirikortit ovat osa SER:a, mutta niissä on kultaa huomattavasti enemmän kuin keskimääräisessä SER:ssa, minkä takia kullan takaisinsaanti piirikorttiromusta on tärkeää.

Kultaa voidaan erottaa piirikorteista pyro- ja/tai hydrometallurgisin menetelmin. Hydrometallurgisissa menetelmissä on käytetty liuotusaineena lähinnä syanidia, sillä se on halpaa, sillä on yksinkertainen kemia, kohtuullinen reaktiokinetiikka, kullan talteenotto syanidiliuoksesta on helppoa ja syanidi muodostaa hyvin stabiilin  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  -kompleksin kullan kanssa. Syanidi on kuitenkin hyvin vaarallinen ja myrkyllinen ympäristölle, minkä takia vaihtoehtoisia liuotusmenetelmiä tutkitaan.

Diplomityön tavoitteena oli selvittää vaihtoehtoisia kullan liuotusmenetelmiä syanidiliuotukselle ja tutkia kokeellisesti niiden tehokkuutta laboratorio-olosuhteissa. Syanidivapaiden kullan liuotusmenetelmien tutkiminen on tärkeää, sillä liuotusmenetelmiä ei ole saatu vielä laajalti kaupallistettua. Liuottimina käytettiin panoskokeissa kuningasvettä, tiosulfaattia, glysiiniä, ja kuparikloridia. Lisäksi tutkittiin sähkökemiallista liuotusta kloridiliuoksessa (anodinen liuotus).

Laboratoriokokeissa saatiin 30 til-% kuningasvedellä kullalle 11 % saanto 5 h liuotuksessa 70 °C lämpötilassa. Tiosulfaatilla päästiin 30 % kultasaantoon 30 min liuotuksella, kun liuoksessa oli 0,2 M ammoniumtiosulfaattia, 0,05 M kuparikloridia ja 0,07 M natriumsulfaattia 50 °C lämpötilassa ja pH:n ollessa >9. Glysiiniliuotuksessa kupari saostui pois liuoksesta useista kokeista huolimatta, jolloin kultaa ei saatu liuotettua.  $\text{CuCl}_2$ -liuotuksessa suurin kultasaanto saatiin liuosolosuhteissa 0,005 M  $\text{Cu}^{2+}$ , 3 M NaCl, 75 °C lämpötilassa 3 h liuotusajalla pH <1:ssä, jolloin kultasaanto oli 11-23 %. Sähkökemiallisella liuotuksella paras kultasaanto saavutettiin 50 °C lämpötilassa 1 h liuotusajalla 60 mA vakiovirralla 1 M NaCl:lla.

---

**Avainsanat** hydrometallurgia, kulta, SER, PCB, kuningasvesi, tiosulfaatti, sähkökemialla

---

---

**Author** Kim Kavander

---

**Title of thesis** Cyanide-free gold leaching from PCB

---

**Department** Materials Science and Engineering

---

**Professorship** Hydrometallurgy and corrosion

---

**Code of professorship** MT-85

---

**Thesis supervisor** Professor Mari Lundström

---

**Thesis advisor(s) / Thesis examiner(s)** D.Sc. Jari Aromaa and M.Sc. Jussi-Pekka Partio

---

**Date** 23.05.2016

---

**Number of pages** 88 + 3

---

**Language** Finnish

---

## Abstract

Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) is the world's fastest growing waste stream with an annual growth of 3-5%. In the world approximately 30-50 million ton of WEEE is formed every year. The recycling of WEEE is important due to the ecological and economic reasons. Gold is in the center of interest in WEEE's metal recycling due to its high value. Printed Circuit Boards (PCBs) are a part of WEEE, and they contain more gold than average WEEE, therefore, the gold recovery from PCB is important.

Gold can be separated from PCBs with pyrometallurgical and/or hydrometallurgical methods. Cyanide is mainly used in hydrometallurgy due to its relatively low price, simple chemistry decent reaction kinetics, easy gold recovery from cyanide solution and because cyanide forms a very stable  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  complex with gold. However, cyanide is highly dangerous and toxic to the environment, consequently other leaching solutions are required and researched.

The objective of this master's thesis was to examine alternative leaching agents to cyanide and perform experiments to study their gold leaching efficiency in a laboratory scale. Alternative leaching agents haven't been commercialized except for one process which makes research of these agents important. The leaching solutions used in batch experiments were aqua regia, thiosulfate, glycine and copper chloride. In addition, electrochemical experiments (anodic leaching) were conducted in chloride solutions.

With 30 vol-% aqua regia an 11% gold extraction was achieved in a 5 hour leaching test at a temperature of 70 °C. A 30% gold extraction was achieved with thiosulfate leaching in 30 minutes when solution contained 0.2 M ammonium thiosulfate, 0.05 M copper chloride and 0.07 M sodium sulfate at a temperature of 50 °C with pH >9. Copper precipitated in glycine solution during several tests, hence no gold can be leached. In copper chloride solution the best yield (11-23%) was achieved with 0.005 M  $\text{Cu}^{2+}$ , 3 M sodium chloride at a temperature of 75 °C in 3 hours with pH <1. The best yield for the anodic leaching was achieved with 1 M sodium chloride at a temperature of 50 °C in 1 hour with a constant current of 60 mA.

---

**Keywords** Printed circuit board, hydrometallurgy, WEEE, PCB, aqua regia, thiosulfate

---

## ALKUSANAT

Tämä diplomityö tehtiin Aalto-yliopiston kemian tekniikan korkeakoulun materiaalitekniikan laitoksella hydrometallurgian ja korroosion laboratoriossa. Diplomityö tehtiin CLIC Innovation Oy:lle osana ARVI-tutkimusohjelmaa, joka keskittyy materiaalivirtojen hallintaan, kierrätykseen ja uusien liiketoimintamallien kehittämiseen. Diplomityö tehtiin yhteistyössä Kuusakoski Recycling Oy:n kanssa.

Kiitän erityisesti valvojaani professori Mari Lundströmiä mahdollisuudesta työskennellä hänen laboratoriossaan sekä hänen vankasta visiostaan diplomityön suunnan ja ammattitaitoisen valvomisen saralla.

Kiitän myös ohjaajiani tekniikan tohtori Jari Aromaata sekä diplomi-insinööri Jussi-Pekka Partiota heidän panostuksestaan diplomityön avuksi. Aromaan avunanto teorian ymmärtämisen ja kokeiden suunnittelun kanssa on ollut korvaamatonta. Partion opastus auttoi selkeyttämään Kuusakosken nykykäytännön piirikorttien kierrätyksessä sekä yrityksen ansaintamallin.

Lisäksi kiitän diplomi-insinöörejä Heini Elomaata ja Sipi Seiskoa sekä tekniikan kandidaatti Otto Forsströmiä heidän jokapäiväisestä avunannostaan teorian, työympäristön piristämisen sekä diplomityön tarkistuksen kanssa.

Lopuksi osoitan kiitokseni perheelleni, avovaimolleni, 7:lle ystävälleni ja muille teekkariaktiiveille, jotka tukivat minua opintojeni ja diplomityön aikana.

Espoossa 23.5.2016

Kim Kavander

## Sisällysluettelo

1	JOHDANTO .....	1
2	ELEKTRONIIKKAROMU .....	2
2.1	SER .....	2
2.2	Piirikorttiromu .....	6
2.3	Kulta elektroniikkaromussa .....	11
2.4	Ansaintamalli .....	13
2.4.1	Nykykäytäntö .....	13
2.4.2	Tulevaisuuden näkymät .....	14
3	KULLAN EROTUS PRIMAARIMATERIAALEISTA .....	16
3.1	Syanidi .....	19
3.2	Tiosulfaatti .....	20
3.3	Tiourea .....	21
3.4	Tiosyanaatti .....	22
3.5	Halidit .....	23
3.6	Kuningasvesi .....	25
3.7	Aminohapot .....	25
3.8	Sähkökemialliset menetelmät .....	26
4	KULLAN EROTUS SEKUNDAARISISTA MATERIAALEISTA .....	28
4.1	Pyrometallurginen kullan erotus .....	28
4.2	Hydrometallurginen kullan liuotus .....	30
4.2.1	Syanidi .....	31
4.2.2	Tiosulfaatti .....	31
4.2.3	Tiourea .....	33
4.2.4	Kuningasvesi .....	37
4.2.5	Bioliuottimet .....	38
4.2.6	Sähkökemialliset menetelmät .....	40
5	MATERIAALIT JA MENETELMÄT .....	42
5.1	Koemenetelmät .....	42
5.2	Liuosten analysointi .....	44

5.3	Koelaitteisto.....	44
5.3.1	Panosliuotuskokeet.....	45
5.3.2	Sähkökemialliset kokeet .....	46
5.4	Koemateriaalit .....	47
5.5	Koejärjestelyt.....	48
5.5.1	Kuningasvesiliuotus.....	49
5.5.2	Tiosulfaattiliuotus .....	50
5.5.3	Glysiini- ja glutamiinihappoliuotus.....	50
5.5.4	Kuparikloridiliuotus .....	51
5.5.5	Sähkökemiallinen liuotus kloridiliuoksessa.....	51
6	TULOKSET JA TULOSTEN KÄSITTELY.....	54
6.1	Kuningasvesiliuotus .....	54
6.2	Tiosulfaattiliuotus.....	56
6.3	Glysiini- ja glutamiinihappoliuotus.....	58
6.4	Kuparikloridiliuotus .....	59
6.5	Sähkökemiallinen liuotus kloridiliuoksessa .....	65
6.6	Virheanalyysit .....	75
7	JOHTOPÄÄTÖKSET .....	77
8	YHTEENVETO.....	79
9	LÄHTEET .....	80
	LIITTEET .....	89

# 1 JOHDANTO

Sähkö- ja elektroniikkaromun eli SER:n kierrätys on ekologisista ja taloudellisista syistä johtuen jatkuvasti kasvussa. SER:a muodostuu tällä hetkellä maailmassa noin 30-50 miljoonaa tonnia vuosittain. SER onkin maailman nopeimmin määrältään kasvava jätevirta 3-5 %:n vuotuisella kasvulla (Cucchiella *ym.*, 2015). Sähkö- ja elektroniikkaromuun sisältyvä piirikorttiromu on erityisesti kiinnostuksen kohteena sen huomattavien arvometallipitoisuuksien johdosta. Näihin arvometalleihin kuuluu kulta, jota keskitason piirikorteissa on 300 ppm. Selektiivinen kullan liuotus voi suurilla jätevirroilla olla taloudellisesti kannattavaa.

Kultaa on erotettu sekundaarisesta raaka-aineesta pyro- ja hydrometallurgisin erotusmenetelmin jo vuosisatoja (Marsden & House, 2006). Hydrometallurgisessa kullan erotuksessa on käytetty liuottimena lähinnä syanidia. Syanidi on kuitenkin ympäristölle haitallinen ja myrkyllinen ja sen käytöstä pyritään sen vaarallisuuden vuoksi luopumaan.

Tämän diplomityön tarkoituksena oli selvittää vaihtoehtoisia kullan liuotusmenetelmiä syanidiliuotukselle ja tutkia kokeellisesti niiden tehokkuutta laboratorio-olosuhteissa. Liuottimina käytettiin panoskokeissa kuningasvettä, tiosulfaattia, glysiiniä, ja kuparikloridia. Lisäksi tutkittiin sähkökemiallista liuotusta kloridiliuoksessa (anodinen liuotus). Muuttujina mittauksissa oli joku tai useat seuraavista muuttujista: lämpötila, liuotusaika, sähkövirran voimakkuus ja liuotin- sekä hapetinpitoisuudet. Tutkimuksissa keskityttiin kullan liuotukseen eikä takaisinsaantia tai prosessin kustannuksia tarkasteltu. Tästä syystä mittaustuloksista on laskettu kultasaannot liuokseen, mutta reagenssien kulutukseen ei ole otettu kantaa.

Kirjallisuusosassa tutkittiin kullan liuotusta syanidilla, tiosulfaatilla, tiourealla, tiosyanaatilla, kuningasvedellä, aminohapoilla, bioliuottimilla ja sähkökemiallisilla menetelmillä. Työssä jaetaan tutkitut liuotusolosuhteet karkeasti materiaalin perusteella primaari- ja sekundaarimateriaaleihin eli käytännössä malmeihin ja piirikortteihin.

## 2 ELEKTRONIIKKAROMU

Sähkö- ja elektroniikkaromu määritellään käytöstä poistetuiksi laitteiksi, jotka käyttävät virtalähteenään sähkövirtaa. SER-laitteiksi määritellään myös aurinko-, akku- ja paristoenergiaa käyttävät tuotteet. Kiinnostus SER:n kierrätykseen johtuu tuotteiden arvometallipitoisuuksista, jotka voivat olla erityisen korkeita etenkin piirikorteissa.

Tässä luvussa kerrotaan SER-virtojen suuruuksista ja kierrätyksen laajuudesta, minkä lisäksi käsitellään romujen käyttöä ja metallipitoisuuksia. SER:n kohdalla käydään läpi EU:n asettamat alaluokat ja niiden pitoisuudet koko SER-virrasta. Luvussa käsitellään myös esimerkein SER:n kierrätysprosessia. Piirikorttiromun alaluvun kohdalla käsitellään lisäksi tarkemmin piirikorttien koostumuksia, niiden metallipitoisuuksia ja lasketaan eri metallien pitoisuuksien sekä myyntihintojen perusteella kunkin metallin arvo piirikortissa. Yhdessä alaluvussa käydään läpi kullan sijainti elektroniikkaromussa. Tarkastelussa on myös sekä nykyinen että mahdollisesti tuleva ansaintamalli piirikorttiromun kierrätykselle.

### 2.1 SER

SER on jaettu EU:n direktiivin 2012/19/EU mukaan kymmeneen eri alaluokkaan laitteen alkuperäisen käyttötarkoituksen mukaan. Tämä jaottelu on tehty kierrätyksen tehostamiseksi. Alaluokat ja niiden määrät kokonaisjätevirrassa on esitelty taulukossa 1. Taulukosta nähdään, että isot kodinkoneet, tietotekniikka ja kulutustavarat muodostavat lähes 90 % SER:n massavirrasta.

SER:ssa olevat materiaalit puolestaan voidaan jakaa karkeasti viiteen kategoriaan: rautapitoiseen, raudattomaan, lasiin, muoviin sekä muihin materiaaleihin (Widmer *ym.*, 2005). SER:ssa on hyvin erilaisia ainevirtoja eri maiden ja kaupunkien käyttämistä SE-tuotteista riippuen, joten keskimääräistä materiaaliipitoisuutta on vaikea laskea. Arviot keskimääräiselle materiaaliipitoisuudelle on esitetty kuvassa 1 ja taulukossa 2. Kuvassa 1 on kuvattu keskimääräiset SER:n materiaaliipitoisuudet European Topic Centre on Resource and Waster Managementin mukaan, kun taas taulukossa 2 on esitetty Sveitsin jätteenhuollon yritysten, SWICO:n ja SENS:n, SER-virrat. Kuvasta ja taulukosta huomataan,



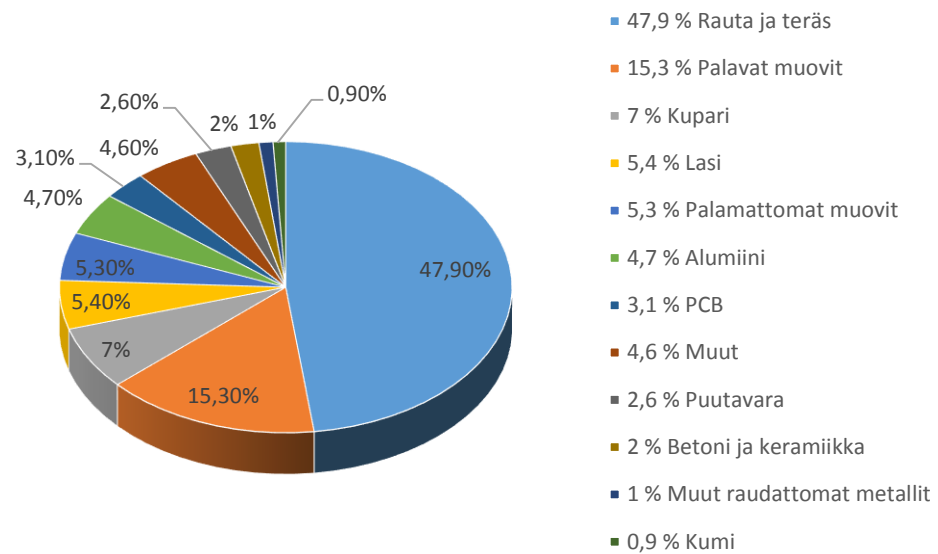
että esimerkiksi piirikorttiromun kohdalla ero on kaksinkertainen riippuen jätevirrasta. Widmerin (2005) tutkimuksen mukaan noin 48 % SER:sta on rautapitoisia materiaaleja, 7 % kuparia, 5 % alumiinia ja 1 % muita raudattomia metalleja kuten arvometalleja. Tarkemmin luokiteltuna SER:ssa on arvometalleista noin 21,41 g/t hopeaa, 6,45 g/t kultaa ja 2,14 g/t platinaryhmän metalleja (Haig *ym.*, 2012). Nämä arvometallit kuitenkin keskittyvät tiettyihin jakeisiin, kuten piirikorttiromuun, jossa pitoisuudet ovat huomattavan suuret. SER:n materiaalit tulee erottaa toisistaan, jotta niiden kierrätys on tehokasta.

Kuvassa 2 on esitetty tyypillinen lohkokaavio siitä miten SER:n materiaalit tyypillisesti erotellaan toisistaan. Kuvasta nähdään, että 1000 kilosta SER:a saadaan vain 32 kg piirikorttiromua. Piirikortit saadaan eroteltua optisesti, jota ennen esikäsittelymenetelminä voi olla manuaalinen erotus ja saasteiden poisto, silppuaminen, erottelu paineilmalla, magneettinen erottelu ja pyörrevirtaerotus.

**Taulukko 1. Euroopan parlamentin määräämät alaluokat SER:lle (2012/19/EU). Muokattu lähteestä (Widmer *ym.*, 2005).**

EU:n lain määräämät alaluokat	Pitoisuudet koko SER-virrassa (%)
Isot kodinkoneet	42,1
Tietotekniikka	33,9
Kulutustavarat	13,7
Pienet kodinkoneet	4,7
Hoitolaitteistot (pois lukien saastuneet välineet)	1,9
Valaistustavarat	1,4
Sähkötyökalut (pois lukien isot teollisuuslaitteet)	1,4
Automaattiset jakelukoneet	0,7
Lelut, vapaa-ajan tavarat ja urheiluvälineet	0,2
Monitorointi- ja hallinnointilaitteistot	0,1

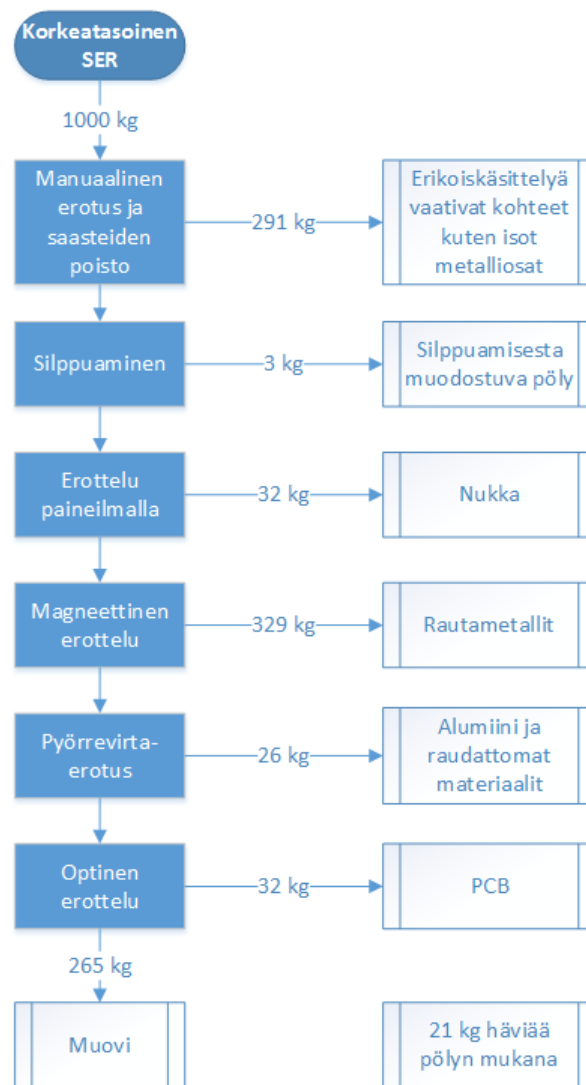
## SER:n materiaalityypit



**Kuva 1. SER:n materiaalityypit. Perustuu European Topic Centre on Resource and Waste Managementin tutkimuksiin. Muokattu lähteestä (Widmer ym., 2005).**

**Taulukko 2. SER:n sisältämät keskimääräiset materiaalityypit. Perustuu Sveitsin jätteenhuollon yritysten, SWICO:n ja SENS:n, jättevirtoihin. Muokattu lähteestä (Widmer ym., 2005).**

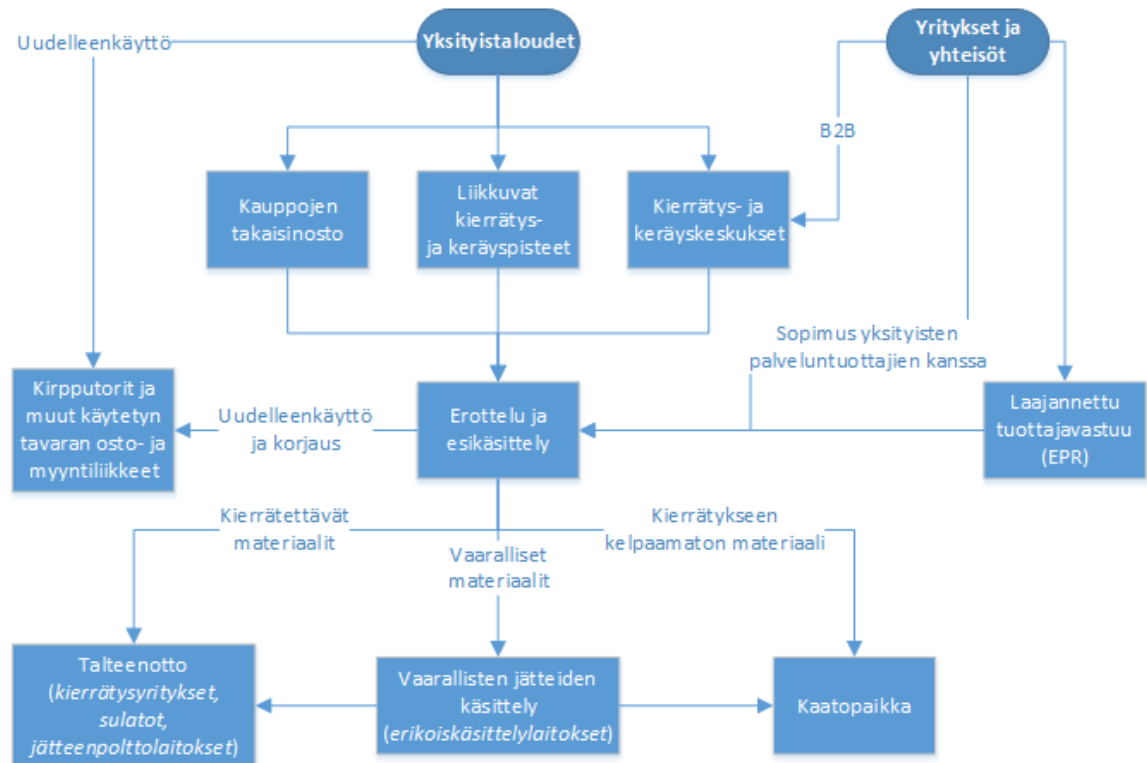
Aine	Pitoisuus (%)
Metallit	60,20
Muovit	15,21
Näytöt (CRT & LCD)	11,87
Metalli-muovi –seokset	4,97
Epäpuhtaudet	2,70
Kaapelit	1,97
Piirikortit	1,71
Muut	1,38



**Kuva 2. Korkeatasoisen SER:n erottelun tyypillinen lohkokaavio. SER:sta erotetaan eri esikäsittelymenetelmillä muun muassa isot metalliosat, rautametallit, alumiini ja piirikortit. Muokattu lähteestä (Bigum *ym.*, 2012).**

SER:n kierrätys on noussut viime vuosina julkisuuteen sen tuomien taloudellisten ja ekologisten hyötyjen myötä. SER:a muodostui vuonna 2015 noin 30-50 miljoonaa tonnia ja SER onkin maailman nopeimmin määrältään kasvava jätevirta 3-5 %:n vuotuisella kasvulla (Cucchiella *ym.*, 2015). Vuonna 2012 EU-alueella sähkö- ja elektroniikkatuotteita valmistettiin yhteensä 9,2 miljoonaa tonnia, kun taas SER:a kerättiin vastaavasti 3,6 miljoonaa tonnia. Tästä kerätyistä määrästä 2,5 miljoonaa tonnia päätyi kierrätykseen ja uusiokäyttöön (Eurostat, 2015). Esimerkiksi tietotekniikkajätti Apple ilmoitti kierrättäneensä vuonna 2015 vanhoja puhelimiaan 40 tuhatta tonnia, joista uusiokäyttöön

saatiin arvometalleista 1 tonni kultaa ja 3 tonnia hopeaa (Apple, 2016). Suomessa käytössä oleva SER:n kierrätys yhteiskunnallisella tasolla on eriteltynä kuvassa 3.



**Kuva 3. Suomessa käytössä oleva SER:n kierrätysmenetelmä yhteiskunnallisella tasolla. Muokattu lähteestä (Ylä-Mella ym., 2014).**

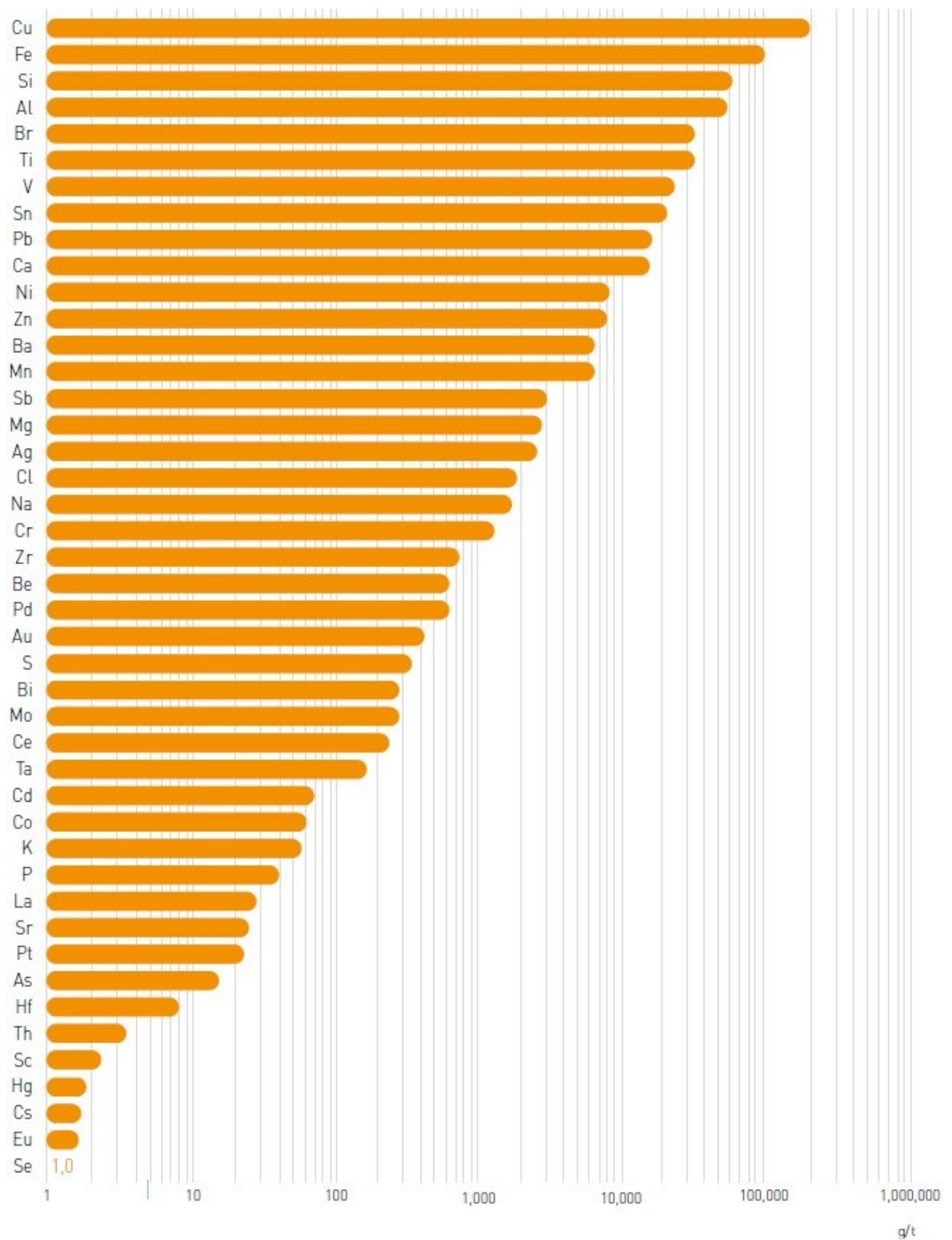
## 2.2 Piirikorttiromu

Piirikortit sisältävät paljon arvometalleja – jopa enemmän kuin malmit – joten niiden talteen kerääminen on sekä taloudellista että ympäristöystävällistä. Piirikortin osuus tyypillisestä SER:sta on muutaman painoprosentin luokkaa (Widmer ym., 2005). Kuten alaluvussa 2.1 mainittiin, Haigin ym. (2012) mukaan SER:n arvometallipitoisuudet ovat luokkaa 2-20 g/t. Kuvasta 4 voidaan kuitenkin nähdä, että arvometallit keskittyvät piirikorttijakeeseen, jossa on arvometalleja satoja tai jopa tuhansia grammoja tonnissa. Piirikorttien arvometallipitoisuudet ovat huomattavasti muuta SER:a korkeammat, minkä vuoksi sen kierrätykseen keskitytään jatkuvasti enemmän. Tyypillisesti piirikorteissa on noin 40 % metalleja, 30 % keraameja ja 30 % muoveja (Duan ym., 2011).

Piirikortit ovat rakennettu johtamattomasta aluslevystä, johtavasta alustasta joko piirikortin sisällä tai sen päällä ja kortin päälle laitetuista komponenteista (Ghosh *ym.*, 2015). Perinteisen piirikortin materiaaleina käytetään lasikuitua, epoksihartsia ja kuparia. Lisäksi piirikortteihin etsitään erilaisia hyödyllisiä ominaisuuksia käyttämällä kultaa, hopeaa, nikkeliä, bromia, rautaa, alumiinia, silikonia, tinaa ja lyijyä. Eniten näistä käytetään bromia, sillä sen avulla saadaan vähennettyä materiaalin tulenarkuutta. (Ching-Hwa *ym.*, 2004) Piirikortin keskimääräiset materiaalipitoisuudet painoprosentin mukaan on esitetty taulukossa 3. Erilaisissa piirikorttipaloissa on kuitenkin huomattavasti eroja, joten taulukossa 3 esitetyt tulokset ovat esimerkki yhdenlaisista piirikorteista. Keskimääräiset piirikorteissa esiintyvät metallit ja niiden pitoisuudet voidaan nähdä kuvasta 4. Taulukosta 3 voidaan nähdä, että kultaa on keskivertoisessa piirikortissa suhteellisen vähän (0,1 p-%) verrattuna muihin metalleihin. Kuvan 4 perusteella piirikorteissa käytetään huomattava määrä erilaisia alkuaineita, joista kuparia ja rautaa paljon enemmän kuin muita.

**Taulukko 3. Esimerkki piirikortin koostumuksesta. Muokattu lähteestä (Duan ym., 2011).**

	Materiaali	Painoprosentti
	Kulta, Au	0,1
	Hopea, Ag	0,2
	Kupari, Cu	20
	Palladium, Pd	0,005
	Tina, Sn	4
Metallit yhteensä noin 40 %	Lyijy, Pb	2
	Alumiini, Al	2
	Nikkeli, Ni	2
	Rauta, Fe	8
	Sinkki, Zn	1
	Antimoni, Sb	0,4
	SiO <sub>2</sub>	15
Keraamit yhteensä 30 %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
	Maa-alkalioksidi	6
	Titanaatit, mica-kiille	3
	Polyeteeni, PE	9,9
	Polypropeeni, PP	4,8
	Polystyreeni, PS	4,8
Muovit yhteensä 30 %	Epoksi	4,8
	Polyvinyylikloridi, PVC	2,4
	Polytetrafluorieteeni (teflon), PTFE	2,4
	Nailon	0,9



**Kuva 4. Piirikorteissa olevat metallit listattuna pitoisuuksien mukaan logaritmisella asteikolla (Reuter *ym.*, 2013).**

Taulukosta 4 voidaan huomata, että kulta on merkittävin piirikortin arvoon vaikuttava metalli, vaikka sen pitoisuus piirikorteissa on tyypillisesti <0,05 %. Talteenoton kannalta muita merkittäviä jalometalleja ovat palladium, hopea ja kupari. Palladiumin ja hopean myyntihinnat ovat korkeat, minkä takia niiden talteenotto on tärkeää. Kuparin pitoisuus on korkea piirikorteissa, minkä takia sen talteenotto on myös tärkeää. Käytännössä jalometallit ja kupari ovat myöskin arvoprosenttiltaan tärkeimmät metallit piirikorttiromussa, joskin lähivuosina tinan suuri hinnan nousu on nostanut sen hopean kanssa samoihin lukemiin. Taulukosta 4 huomataan myös selkeästi ero arvometallien ja perusmetallien välillä. Siinä missä jalometallien kilohinta on sadoissa tai jopa tuhansissa euroissa, on perusmetalleissa vastaava luku huomattavasti pienempi.

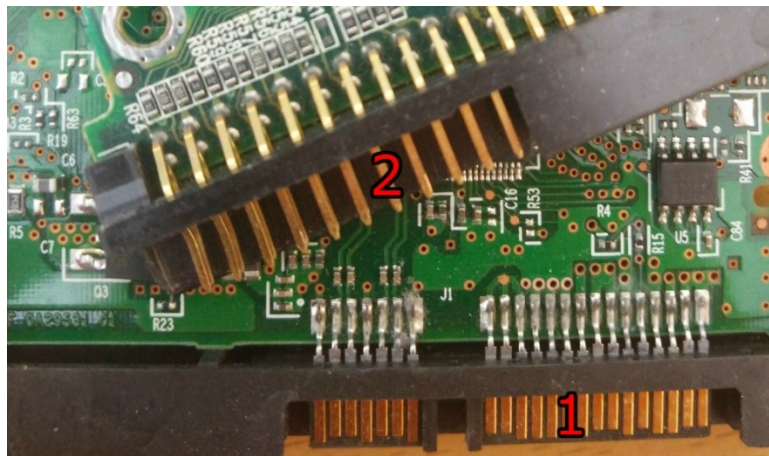
**Taulukko 4. Tyypillinen piirikorttien metallikoostumus, jossa on myös merkittynä eri metallien myyntihinnat. Taulukkoon on myös laskettu prosentuaaliset arvot eri metalleille niiden pitoisuuksien ja myyntihintojen perusteella. Arvometallit ovat merkittyinä lihavoituina tekstinä. Muokattu lähteestä (Park & Fray, 2009). Arvometallien kilohinnat on haettu 4.12.2015 (Pörssi, 2015) (Iron Ore Fines Prices and Iron Ore Fines Price Charts, 2015, <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/iron-ore-fines/>) (London Metal Exchange, 2015, <https://www.lme.com/>).**

Alkuaine	Massa- %	Hinta (€/kg)	Arvo (€/kg piirikorttia)	Piirikortin arvo-%
<b>Au</b>	0,025	33555	8,389	71,8
<b>Pd</b>	0,010	15970	1,597	13,7
<b>Ag</b>	0,100	416	0,416	3,6
Cu	16,0	4,17	0,667	5,7
Al	5,0	1,33	0,067	0,6
Fe	5,0	0,048	0,002	0,02
Sn	3,0	13,82	0,415	3,6
Pb	2,0	1,49	0,030	0,3
Ni	1,0	8,04	0,080	0,7
Zn	1,0	1,39	0,014	0,1



### 2.3 Kulta elektroniikkaromussa

SER:n kultapitoisuus on pieni, mutta suurin osa kullasta sijaitsee piirikorteissa, minkä takia niiden kierrätys on erityisen tärkeää. Piirikorteissa oleva kullan määrä on jopa suurempi kuin useimmissa kulta sisältävissä mineraaleissa, kuten vertaamalla kuvaa 4 ja taulukkoa 5 voidaan huomata (Duan ym., 2011) (Yannopoulos, 1991). Piirikorteissa kulta on kuitenkin jakautunut epätasaisesti. Kulta käytetään eniten piirikorttien liittimissä, toiseksi eniten mikropiirien sisällä johtimissa ja kolmanneksi eniten mikropiirien juotteiden lämmöneristyksessä sekä piirikorttien pinnoituksessa. Visuaalisesti kulta voidaan havaita vain liittimistä ja pinnoituksista (Kuva 5). Sen sijaan mikropiirien sisällä olevaa kulta ei voida paljain silmin nähdä, minkä vuoksi liuotuksessa kulta kompleksoivat liuottimet eivät pääse kultaan käsiksi ellei mikropiirejä murskata.



**Kuva 5. Piirikorteissa näkyvä kulta liittimissä ja pinnoitteissa (1 ja 2). Tekijänoikeus Kim Kavander.**

Kulta käytetään liittimissä sen korkean korroosiokestävyyden ja sähkönjohtavuuden vuoksi. Lisäksi seostettuna yhdessä nikkelin tai koboltin kanssa kulta käytetään yleisen kestävyuden lisäämiseen. Useimmiten kulta käytetään nikkelin eristeenä, sillä nikkeli diffundoituu kohtuullisen hitaasti kultakerroksen läpi liittimen pinnalle, missä se vaikuttaa haitallisesti liittimen toimintaan. Kulta on paras materiaali, kun käyttötarkoituksena on alhainen jännite, virta sekä kontaktivoima. Muilla metalleilla esimerkiksi hapettuminen on ongelmana. Hopeapinta tahraantuu, mikäli ilmassa on hiemankin sulfidia, ja nikkeli, kupari, palladium, rauta sekä koboltti hapettuvat helposti. (Goodman, 2002)

Kulta saadaan vapautettua mikropiirien sisältä esimerkiksi murskaamalla tai jauhattamalla raaka-aine. Murskauksessa materiaalin raekoko saatetaan käytetystä menetelmästä riippuen tyypillisesti pienimmillään noin 300-1000 µm kokoluokkaan, kun taas jauhatuksessa päästään vielä pienempään, 40-300 µm raekokoon (Ferket & Stark, 2011) (Wills & Napier-Munn, 2006).

Goodmanin (2002) mukaan mikropiirien sisällä käytetään tyypillisesti noin 2 mm pitkiä ja 25 µm paksuja kultajohtimia, joissa on kussakin siis vain 20 nanogrammaa kultaa. Joissakin mikropiireissä voi kuitenkin olla jopa 200 johdinta ja esimerkiksi vuonna 2001 maailmassa tuotettiin 80 miljardia mikropiiriä, joten kullan kokonaismäärä näissä johtimissa on erittäin merkittävä. Kulta käytetään, sillä liitosprosessi on kullan kanssa nopea ja hyvin luotettava. Myös alumiinia voidaan käyttää, mutta alumiinin kohdalla liitosprosessi on hidas ja vaatii enemmän tilaa. Hopeaa ei voida yksinään käyttää, mutta sen yhteisvaikutusta kullan kanssa tutkitaan vaihtoehtoisena materiaalina liitoksiin. Vaihtoehtoisia materiaaleja liitosmateriaaleiksi tutkitaan jatkuvasti, mutta kulta on ominaisuuksiltaan tähän mennessä tutkituista materiaaleista ylivoimainen, joten sen käyttö johtimissa jatkaa ainakin toistaiseksi kasvuaan.

Kun käytössä oleva laite tuottaa yli 5 W tehoa, tarvitaan puolijohteisiin lämpöeristystä, jotta laitteiden ylikuumentumista voitaisiin estää. Lämpöeristystä voidaan juotteissa lisätä tinalla ja lyijyllä tai kullalla. Kultajuotteilla on korkeampi lämmönjohtavuus kuin tina- tai lyijyjuotteilla sekä huomattavasti korkeampi sulamispiste kuin lyijyttömillä seoksilla. Kullalla seostetuissa juotteissa on pienempää lämpöväsymistä kuin korkealyijyisissä juotteissa, joten senkin puolesta kulta suositaan juotemateriaalina, vaikka se onkin kalliimpaa. (Goodman, 2002)

Valmiin piirikortin pinnassa oleva kupari on alttiina hapettumiselle, mikä hankaloittaa juoksutteen käyttöä piirikortin pinnalla juottamisessa. Tästä syystä piirikorttien tuottajat pinnoittavat tuotteet ohuella hapettumiselta suojaavalla kerroksella. Tässä voidaan käyttää halpaa orgaanista suojapinnoitetta, OSP, jolloin piirikortti on altis sormenjäljille tai vähäisellekin hankaukselle. Tina ja hopea ovat kestävämpiä, mutta herkkiä korroosiolle tai tahraantumiselle. Suosituin menetelmä onkin pinnoittaa piirikortti ohuella

nikkelikerroksella ja välittömästi tämän jälkeen kullalla. Kultapinnoite estää nikkeliä hapettumasta ja sen väri auttaa piirikorttien jälkitarkastuksessa. Kultapinnoitteen lisääminen on teknisesti helppoa pinnoitteen paksuus tyypillisesti hyvin ohut, vain 0,08 µm. (Goodman, 2002)

## 2.4 Ansaintamalli

Tässä luvussa käsitellään kierrätyslaitosten ansaintamallia, jossa keskitytään siihen, miten kierrätyslaitokset saavat tuloja myynnistä. Lisäksi tarkastellaan vaihtoehtoista ansaintamallia tulevaisuudessa.

### 2.4.1 Nykykäytäntö

Nykyisenä vallitsevana käytäntönä korkean kultapitoisuuden omaava piirikorttiromu myydään kierrätyslaitoksilta sulattoihin arvottomamman romun seassa. Tuotteen hinta määräytyy sen sisältämien metallipitoisuuksien perusteella, jolloin arvometallien osuudet ovat suuressa merkityksessä. Sulatot ottavat saapuvasta tavaravirrasta satunnaisnäytteitä, joiden analyysin perusteella ne määrittelevät tuotteen lopullisen hinnan. Paljon arvometalleja sisältävän piirikorttiromun osuus sekundaarisesta raaka-aineesta on pieni, joten romun sekoittuminen ja tämän jakeen alhainen määrä vaikuttavat sen todennäköisyyteen päätyä näihin satunnaisnäytteisiin. Tuotteen hinta määräytyy keskimääräisen romun koostumuksesta, joka voi huonon sekoittumisen vuoksi pääsääntöisesti vastata arvottomamman romun koostumusta. Käytännössä siis sulatot saavat enemmän arvometalleja kuin mistä maksavat ja taas toisaalta kierrätyskeskukset myyvät arvokasta tavaraa halvemmalla kuin haluaisivat.

Haig, *ym.* (2012) tutkimuksen mukaan SER sisältää keskimääräisesti 6,45 g/t kultaa ja 21,41 g/t hopeaa. Tästä voidaan laskea, että keskimääräisesti yhdessä tonnissa on rahallisesti kultaa 215 € ja 9 € hopeaa (Pörssi, 2015). Korkean kultapitoisuuden omaavat piirikortit voivat kuitenkin sisältää jopa 600 ppm kultaa, mikä on lähes satakertainen määrä keskimääräiseen SER:uun verrattuna.

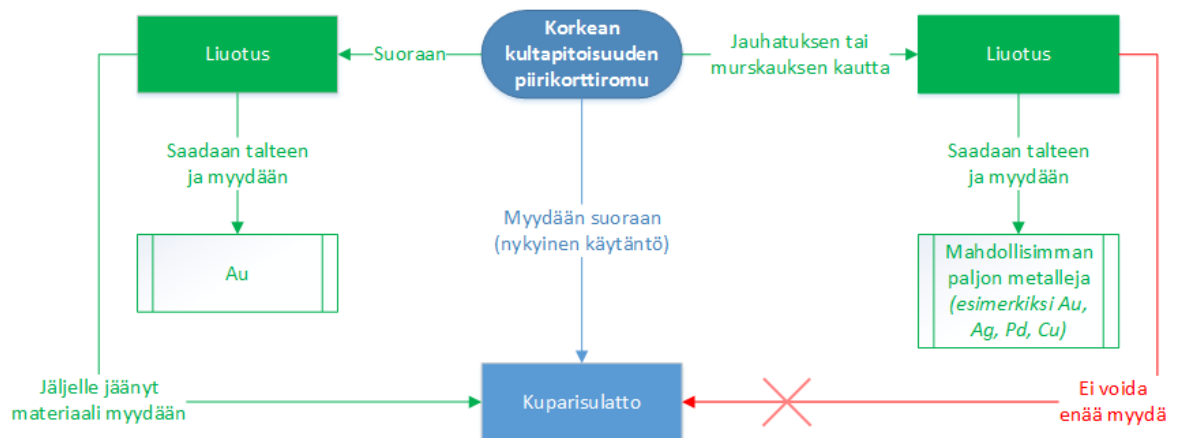
#### 2.4.2 Tulevaisuuden näkymät

Kierrätysalan yrityksillä on mahdollisuus tehdä suurempaa voittoa, jos edes osa arvometalleista voitaisiin kerätä romusta talteen ennen sen lähettämistä sulattoihin. Koska tuote halutaan pitää myyntikuntoisena, käytetään piirikorttiromun erotukseen lähinnä tehokkaita esi- ja jatkokäsittelymenetelmiä. Esikäsittelymenetelmänä toimii lähinnä manuaalinen erotus, joskin automaattista erotusta on tutkittu korvaavana vaihtoehtona. Jatkokäsittelymenetelminä käytetään murskausta, hydrometallurgisia yksikköprosesseja sekä mekaanista erottelua esimerkiksi koon, muodon, tiheyden tai magneettisten ominaisuuksien perusteella (Ignatius *ym.*, 2009). Jotta piirikorttiromu voidaan myydä kuparirikkaana jakeena eteenpäin sulattoihin, selektiivisessä hydrometallurgiassa arvometallien talteenotossa kuparin liuotusta piirikorttiromusta tulee välttää tai liukenevan kuparin määrä minimoida. Mikäli kierrätysyritykset pystyvät erottamaan ja ottamaan talteen jalometallit ennen piirikorttiromun myyntiä sulattoihin, voidaan arvottomampi romu myydä tasaiseen hintaan ja jalometalleista saada parempi korvaus muilla markkinoilla. Erottaminen on kallis investointi, mutta voi muuttua tuottoisaksi riittävän suuren massavirran myötä.

Kuten alaluvussa 2.3. mainittiin, voi kulta olla piirikortin pinnan lisäksi mikropiirien sisällä, jolloin piirikorttipalojen liuotuksessa sitä ei saada erotettua. Toinen vaihtoehto onkin jauhattaa tai murskata piirikortit ennen liuotusta, jolloin arvometallit saavat enemmän kontaktipintaa ja näin ollen liuotuksesta voidaan saada parempi saanto. Tämä jälkimmäinen toimintatapa kuitenkin tarkoittaa sitä, ettei murskattua tai jauhettua materiaalia voida enää myydä eteenpäin kuparisulatoille. Tällöin piirikorteista halutaan talteen kullaa lisäksi myös muut arvokkaat alkuaineet kuten hopea, palladium ja kupari.

Myyntistrategian kolme vaihtoehtoa on havainnollistettu kuvassa 6. Nykyisenä käytäntönä on myydä piirikortit suoraan kuparisulattamoon. Niistä voitaisiin kuitenkin ottaa ensin kulta talteen ja myydä jäljelle jäänyt piirikorttimateriaali sulattoihin, minkä lisäksi kulta voitaisiin myydä erikseen. Piirikortit voidaan myös jauhattaa tai murskata, jolloin niitä ei voida myydä enää kuparisulattoon, mikä tarkoittaa sitä, että niistä tulee ottaa talteen

kullan lisäksi myös hopea, kupari, palladium sekä mahdollisimman monet muut metallit, joita piirikorteissa on (Reuter ym., 2013).



**Kuva 6. Piirikorttien kolme myyntistrategiaa.**

### 3 KULLAN EROTUS PRIMAARIMATERIAALEISTA

Kultaa saadaan kahdesta eri kohteesta, jotka ovat primaari- ja sekundaarimateriaalit. Primaarimateriaaleihin lasketaan malmit ja rikasteet eli primäärinen kiviaines, josta kultaa ei ole vielä aiemmin otettu talteen. Sekundaariset materiaalit kattavat kierrätysraaka-aineet, eli materiaalit, joissa kultaa on jo kertaalleen ollut käytössä. Primaarimateriaalin liuotuksessa käytetään hyvin pitkälti samoja liuotinaineita kuin sekundaarisessa kullan talteenotossa. Erona on kuitenkin se, että tässä luvussa keskitytään enemmän yleiseen tietoon sekä kemiaan, kun taas sekundaarimateriaalien kohdalla, luvussa 4, käydään läpi erityisesti piirikortille tehtyjä erotuskokeita.

Keskimääräinen kultapitoisuus maaperässä on 0,5 mg/t, mikä on paljon alhaisempi kuin monilla muilla metalleilla. Esimerkiksi keskimääräinen hopeapitoisuus maaperässä on 7 mg/t. Alhainen malmin kultapitoisuus tarkoittaa, että kultaa tulee olla maaperässä jopa yli 3000 kertaa keskiarvoa enemmän, jotta sen louhiminen olisi taloudellisesti järkevää. (Marsden & House, 2006) Nelsonin (2012) tutkimuksen mukaan vastaava luku on 4000-5000 (Nelson, 2012). Taulukossa 5 on esitettyä yleisimmin louhitut malmit, joilla on kohtuullinen kultapitoisuus. Huomattavaa on, että elementäärinen kultaa itsessään on yleisin kultamineraali. Mineraaleissa, kuten pyriitissä, kultaa on yleensä lukittuna (vaikeasti liuotettavassa muodossa), minkä takia mineraali täytyy hapettaa ennen varinaista kullan liuottamista. Taulukosta 5 huomataan, että eri mineraaleilla pitoisuus voi heitellä jopa 10000 kertaluokan verran.

**Taulukko 5. Kultapitoisuus erilaisissa mineraaleissa. Muokattu kirjasta (Yannopoulos, 1991).**

Mineraali	Kemiallinen kaava	Kultapitoisuus (ppm)
Arsenopyriitti / Arseenikiisu	FeAsS	< 0,3 – 17000
Pyriitti / Rikkikiisu	FeS <sub>2</sub>	1,5 – 1087
Tetrahydridi	Cu <sub>12</sub> As <sub>4</sub> S <sub>13</sub>	< 0,25 – 800
Pyrroitiitti / Magneettikiisu	Fe <sub>x-1</sub> S	< 0,25 – 59
Markasiitti	FeS <sub>2</sub>	0,006 – 1,8
Kalkopyriitti / Kuperikiisu	CuFeS <sub>2</sub>	0,05 – 5,1
Leikopyriitti / Löllingiitti	FeAs <sub>2</sub>	0,01 – 20

Syanidivapaita kullan liuotusmenetelmiä on tutkittu paljon (Aylmore, 2005) (Kim *ym.*, 2011) (Syed, 2012) (Zhang *ym.*, 2012). Yhteensä 27 erilaista liuotusainetta on tutkittu tieteellisissä artikkeleissa vaihtoehtoisena liuotusaineena kullalle. Ne voidaan jakaa karkeasti ottaen 11 kategoriaan liuotinaineen perusteella (Taulukko 6). Täytyy kuitenkin huomata, että taulukko perustuu vuoden 2005 julkaisuun (Aylmore, 2005), eikä siinä ole otettu huomioon esimerkiksi kullan kuparikloridiliuotusta (Yazici & Deveci, 2015), glysiiniliuotusta (Eksteen & Oraby, 2015) tai bioliuotusta (Brierley, 2010). Taulukosta 6 huomataan, että tiosulfaattia ja tioureaa on tutkittu eniten kattaen yli 50 % kaikista tutkimuspapereista ja patenteista.

**Taulukko 6. Vaihtoehtoiset liuotusmenetelmät syanidille jaettuna kategorioihin. Muokattu lähteestä (Aylmore, 2005)**

Liutusainekategoria	Tarkemmat liuotusaineet	Prosenttiosuus tieteellisistä artikkeleista ja patenteista
Tiosulfaatti		33 %
Tiourea		26 %
Halidit	Cl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> I <sub>2</sub>	15 %
Hapettavat kloridiprosessit	Kuningasvesi Hapan rautakloridi Haber-Bosch -menetelmä	4 %
Sulfidit	Natriumsulfidi (Na <sub>2</sub> S) Polysulfidi Biokatalysoitu vetysulfaatti Vetysulfidi / Rikkidioksidi	5 %
Ammoniakki		2 %
Bakteerit		3 %
Tiosyanaatti		4 %
Nitriilit		3 %
Syanidi ja muu yhdiste	Ammoniumsyanidi Alkali trisyanometaani Kalsium syanamidi Bromisyanidi	5 %
Muut	Elektrolyysi Dimetyylisulfoksidi (DMSO) Dimetyyliformamidi (DMF)	2 %

Monien syanidivapaiden liuotusaineiden tutkimisesta huolimatta reagenssin kulutuksen, hankalan kemian ja taloudellisten syiden takia harvat prosessit ovat päätyneet pilottivaiheeseen asti. Yleisimmät ja lupaavimmat kullan liuotusaineet on esitetty taulukossa 7. Samat liuotusaineet ovat myös taulukossa 8, jossa niille on eritelty muun muassa kompleksi, hapetin, redox-potentiaali sekä toimiva pH-väli.

**Taulukko 7. Kullan liuotuksessa useimmin käytetyt liuosaineet ja niiden käyttöön vaikuttavat ominaisuudet. Muokattu lähteestä (Zhang *ym.*, 2012), (Cui & Zhang, 2008), (Marsden & House, 2006) ja (Aylmore & Muir, 2001).**

Liuotusaine	Reagentin kulutus	Hinta	Kemia	Vaaralli- suus	Tutkimus- taso	Käyttö teollisuudessa
Syanidi	Kohtalainen	Halpa	Selkeä	Korkea	Laaja	Yleinen
Tiosulfaatti	Korkea	Halpa	Huonosti ymmärretty	Alhainen	Kasvussa	Yksi teollinen laitos
Tiourea	Korkea	Halpa	Selkeä	Alhainen	Laaja	Lähinnä tutkimus- käytössä
Tiosyanaatti	Alhainen		Selkeä	Kohta- lainen	Alhainen	Ei
Bromi-kaasu						
Kloori-kaasu						
HCl						Käytössä jalometallitehtailla
Bromidi	Korkea	Kallis	Selkeä	Korkea	Alhainen	Historiallinen
Jodidi	Korkea	Kohta- lainen	Huonosti ymmärretty	Alhainen	Alhainen	Ei
Kloridi	Korkea	Halpa	Selkeä	Alhainen	Laaja	Ei tällä hetkellä kaupallisessa käytössä
Kuningasvesi	Korkea	Halpa	Selkeä	Korkea	Alhainen	Lähinnä tutkimus- käytössä
Glysiini	Kohtalainen	Halpa	Huonosti ymmärretty	Alhainen	Kasvussa	Ei



**Taulukko 8. Kullan liuotuksessa käytetyt liuotusaineet, niiden kompleksit, hapettimet, stabiilisuuskertoimet ja pH-arvot. Muokattu lähteistä (Aylmore, 2005), (Marsden & House, 2006) ja (Cui & Zhang, 2008).**

Liuotusaine	Ligandi	Au <sup>+</sup> tai Au <sup>3+</sup> - kompleksi	Hapetin	Log β <sub>2</sub> tai β <sub>4</sub>	E <sub>0</sub> Au <sup>+</sup> tai Au <sup>3+</sup> / Au V (vs SHE)	pH-alue
Syanidi	CN <sup>-</sup>	Au(CN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HClO	38,3	-0,57	10,5-12
Tiosulfaatti	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Au(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	28,7	0,17	8,5-11
Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Au(NH <sub>2</sub> CSNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub>	23,3	0,38	1,5-1,8
Tiosyanaatti	SCN <sup>-</sup>	Au(SCN) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Fe <sup>3+</sup>	17,1	0,66	1,5-2,5
		Au(SCN) <sub>4</sub> <sup>-</sup>		43,9	0,66	
Bromidi	Br <sup>-</sup>	AuBr <sub>2</sub> <sup>-</sup>		12,0	0,98	1-3
		AuBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>		32,8	0,97	
Jodidi	I <sup>-</sup>	AuI <sub>2</sub> <sup>-</sup>		18,6	0,58	3-10
		AuI <sub>4</sub> <sup>-</sup>		47,7	0,69	
Kloridi	Cl <sup>-</sup>	AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Cu <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	9,1	1,11	<3
		AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>		25,3	1,00	
Kuningasvesi	Cl <sup>-</sup>	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	HNO <sub>3</sub>			<1
Glysiini	Glysiinaatti	Au(NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Cu <sup>2+</sup>	18	0,632	>11

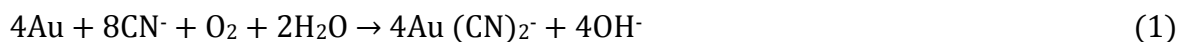
### 3.1 Syanidi

Syanidi, CN<sup>-</sup>, on nykyään suosituin kultan liuotin teollisuuskäytössä. Syanidin kultaa liuottavat ominaisuudet on huomattu jo vuonna 1783, vaikka ensimmäinen patentti syanidiliuotuksesta ilmestyi vasta yli 100 vuotta myöhemmin, 1887 (Marsden & House, 2006). Syanidiliuotuksessa käytetään hapettimena happea. Syanidi on yksinkertainen ja tehokas kultan liuotin, ja 18 % koko maailman syanidituotannosta käytetään kultan liuotuksessa. Syanidia käytetään paljon, sillä se on halpaa, sillä on yksinkertainen kemia, kohtuullinen reaktiokinetiikka, kultan talteenotto syanidiliuoksesta on helppoa ja syanidi muodostaa hyvin stabiilin Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> -kompleksin kultan kanssa (Marsden & House, 2006).

Huolimatta syanidin teknisestä luotettavuudesta, sen käyttöön liittyy merkittäviä turvallisuus- ja ympäristöriskejä. Syanidilaitosten jätevesivuotojen ja siitä aiheutuneiden ympäristökatastrofien seurauksena vastustus syanidin käytölle on lisääntynyt (Hynes *ym.*,

1998) (Soldán *ym.*, 2001). Liuotuksen jälkeen jätevetenä jäljelle jäävä syanidi voi vuodon takia imeytyä maaperään ja muodostaa orgaanisia ja epäorgaanisia komplekseja maaperän sisällä (Syed, 2012). Se myös sitoo myrkyllistä lyijyä, joka jää jäteveteen hyvinkin suurina pitoisuuksina (Sepúlveda *ym.*, 2010). Huolimatta siitä, että UV-säteilyn tiedetään hajottavan syanidia, nykyprosesseissa vaaditaan syanidin hajottamista (detox) jo ennen prosessiliuoksen päästämistä jätevesialueelle (Gurbuz *ym.*, 2004) (Karunakaran *ym.*, 2011). Syanidi on vaarallista ilman vuotojakin, sillä se on hengenvaarallinen paikalliselle lintukannalle, joka voi eksyä helposti syömään ja juomaan liuotusaltaan lähettyville (Donato *ym.*, 2007).

Kulta liukenee syanidiliuotuksessa syanidikompleksina, yhtälö (1). Marsdenin, *ym.* (2006) mukaan optimaalinen liuotusolosuhde kullalle on 0,004 M CN<sup>-</sup> eli käytännössä 0,10 g/L NaCN, sekä 8,2 mg/l liuennutta happea (kullan liukenemisnopeus on 0,465 mg/cm<sup>2</sup>/h). Hapen lisäys yleisesti parantaa kullan liukoisuutta, mutta nostaa samalla prosessin kokonaiskustannuksia. Lämpötilan nostaminen huoneenlämmöstä 85 °C asti parantaa liuotusnopeutta vain 20-25 %, minkä takia syanidiliuotuksessa ei yleensä erikseen nosteta lämpötilaa. Syanidiliuotuksessa pH tulee olla >9,4, jotta myrkyllistä syanidikaasua ei pääse muodostumaan. Lisäksi alhaisissa pH-arvoissa syanidin kuluminen on nopeaa hydrolyysin seurauksena. (Marsden & House, 2006) Alle pH 6,8 olosuhteissa syanidi on vapaassa muodossa, jolloin se on hyvin myrkyllistä (Eisler, 2000). Esimerkkitapaus hydrolyysin vaikutuksesta on esitetty alaluvussa 4.2.1.

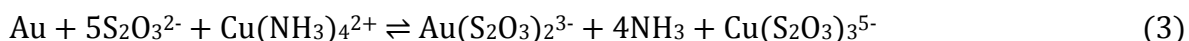


### 3.2 Tiosulfaatti

Tiosulfaattia, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, on harkittu vaihtoehtoiseksi kullan liuotusaineeksi paikoissa, joissa ympäristön säädökset rajoittavat syanidin käyttöä. Tiosulfaatin laajamittainen tutkiminen on aloitettu 1970-luvun lopussa, jonka johdosta tiosulfaatin liuotusprosessit kehittyivät huimasti 1990-luvulla. Kulta muodostaa stabiilin kompleksin tiosulfaatin kanssa yhtälön (2) mukaisesti. (Marsden & House, 2006)



Tiosulfaattiliuotuksessa hapettimena käytetään  $\text{Cu}^{2+}$ -ionia, jota regeneroidaan happipuhalluksella. Ammoniakkia käytetään parantamaan kuparin stabiilisuutta ja estämään  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ :n muodostumista sekä kultapinnan passivoitumista. Kokonaisyhtälö kullan liukenemiselle tiosulfaattiliuoksessa  $\text{Cu}^{2+}$ :n ja ammoniakin kanssa on esitetty yhtälössä (3) (Marsden & House, 2006).



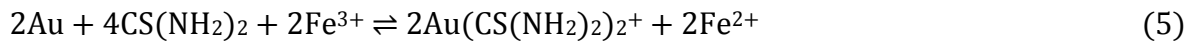
Happi hapettaa liukenemisreaktiossa pelkistyneen  $\text{Cu}^+$ :n takaisin  $\text{Cu}^{2+}$ :ksi. Hapensyöttö tekee kuitenkin liuoksen kemiasta erityisen hankalaa, sillä se myös lisää tiosulfaatin hapettumista ja siten tiosulfaatin käyttötarve kasvaa. Optimitilanteessa happea syötetään reaktioon juuri sen verran, että  $\text{Cu}^{2+}$  konsentraatio pysyy vakiona, jolloin tiosulfaatin hapettuminen pysyy mahdollisimman vähäisenä. Hapen tarpeen arviointi on kuitenkin vaikeaa, sillä  $\text{Cu}^{2+}$ :n konsentraatio on kupari-, ammoniakki- ja tiosulfaatti-konsentraatioiden funktio. (Dai *ym.*, 2013)

Tiosulfaatin käyttö on ympäristöystävällisempää ja joissain tapauksissa jopa halvempaa kuin syanidilla, vaikka tiosulfaattiliuosten kemia on hankalaa. (Aylmore & Muir, 2001). Yhtenä tiosulfaatin ongelmakohtana pidetään sen suurta kulutusta liuotuksissa. Tämä voitiin kuitenkin Hongin (2014) tutkimuksessa minimoida niinkin alas kuin 1,12 kg/t, kun liuoksessa käytettiin 0,1 mol/l natriumtiosulfaattia, 0,06 M etyleenidiamiinia, 0,005 M kuparia ja 1,5 kg/t setrimoniumbromidia,  $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ , pH 10:ssä. Tällöin liuoksella päästiin 24 h jälkeen noin 75 %:n saantoon ja lopulta 94,3 %:n saantoon (Hong *ym.*, 2014).

### 3.3 Tiourea

Tioureaan kultaa liuottavat ominaisuudet huomattiin ensimmäistä kertaa vuonna 1941 ja sen kattavammat liuotustutkimukset aloitettiin vuonna 1960 (Lin & Huarng, 1994). Tioureaan,  $\text{CH}_4\text{SN}_2$ , käytössä tarvitaan rikkihappoa,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pH:n kontrolloimiseen, sillä pH:n tulee olla hyvin täsmällisesti 1,4-1,8 välillä. Happi ja ilma voivat toimia hapettimina, mutta

kullan liukenemiskinetiikka on tällöin hyvin hidasta. Käytännössä hapettamiseen on käytetty vetyperoksidia,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ja ferri-ioneita,  $\text{Fe}^{3+}$ . Vetyperoksidia ja rikkidioksidia,  $\text{SO}_2$ , voidaan lisäksi käyttää liuoksen potentiaalin hallintaan. Optimoidussa systeemissä tioureaan kulutus on kohtalaisen alhainen, vain jopa 1-4 kg/t, mutta se voi helposti nousta 10-12 kg/t asti. Tämä johtuu siitä, että tiourea hapettuu helposti formamidiini disulfidiksi. Tiourea muodostaa kompleksin yhtälön (4) mukaisesti ja kokonaisyhtälö kullan liukenemiselle tiourea-liuoksessa on esitetty yhtälössä (5). (Marsden & House, 2006)



Tiourea on melko halpaa, mutta sen käytössä tarvitaan stabiloivia ja pH:n sekä potentiaalin säätäviä kemikaaleja. Tioureaprosessin kokonaishinta nousee säätävien kemikaalien myötä vähintään kaksi kertaa kalliimmaksi kuin syanidin (Marsden & House, 2006). Vaihtoehtoisia stabilointikemikaaleja kuitenkin tutkitaan jatkuvasti, jotta tioureaan käyttöhintaa teollisuudessa voitaisiin laskea (Marsden & House, 2006). Esimerkkinä tästä on Gönen (2003) tutkimus, jossa käytettiin 8,97 kg tioureaa ja 40,25 kg  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ :a malmitonnia kohti. pH-välillä 1,8-2,2 ja 5 h liuotusajalla saanto oli 75,5 % (Gönen, 2003).

### 3.4 Tiosyanaatti

Tiosyanaatin kultaa liuottavat ominaisuudet huomattiin ensimmäistä kertaa vuonna 1905, mistä huolimatta sen aktiivinen tutkiminen kullan liuotuksessa aloitettiin vasta 1986 (Yang ym., 2011). Kulta liukenee tiosyanaattiin,  $\text{SCN}^-$ , potentiaalista riippuen  $\text{Au}^+$  tai  $\text{Au}^{3+}$  komplekseina, yhtälöt (6) ja (7) (Marsden & House, 2006).



Paras hapetin reaktiolle on  $\text{Fe}^{3+}$ , sillä tiosyanaatti-ionin stabiilisuus kasvaa  $\text{Fe}^{3+}$ :n läsnä ollessa. Vahvojen hapettimien, kuten vetyperoksidin käyttö, aiheuttaa tiosyanaatin hajoamisen, kun taas kullan liukenemiskinetiikka hapella on hidas. Tiosyanaatin stabiilisuus on hyvin riippuvainen liuoksen redox-potentiaalista. Alle 0,64 V (vs. Ag/AgCl) redox-potentiaalin arvoissa tiosyanaatti on stabiili, mutta vasta korkeammissa redox-potentiaaleissa saavutetaan kohtuulliset liuotusnopeudet kullalle. (Marsden & House, 2006)

Yangin *ym.* (2010) mukaan tiosyanaatti toimii hyvin yhdessä tioureaan kanssa niin, että tioureaan lisäys kasvattaa kullan liukenemisnopeutta tiosyanaattiliuoksessa. Redox-potentiaali, jossa kullan liukeneminen alkaa, 0,25-0,5 V (Vs. Ag/AgCl), on alhaisempi kuin tiourealla tai tiosyanaatilla yksinään. Optimikonsentraatiot liuokselle ovat 5 mM tioureaa ja 50 nM tiosyanaattia. (Yang *ym.*, 2010) Yang *ym.* (2011) tutkimuksessa huomattiin, että tioureaan ja tiosyanaatin käyttö samassa liuoksessa aikaansaa nopeamman kullan liuotusnopeuden kuin kummallakaan liuotusaineella yksinään. Tiourea-tiosyanaatti-yhteisliuoksen kullan liuotusnopeudeksi saatiin huoneenlämmössä  $10^{-9}$  mol/cm<sup>2</sup>/s. Nopeamman liuotusnopeuden arvellaan johtuvan  $\text{Au}(\text{CH}_4\text{SN}_2)_2\text{SCN}$ -kompleksin muodostumisesta (Yang *ym.*, 2011).

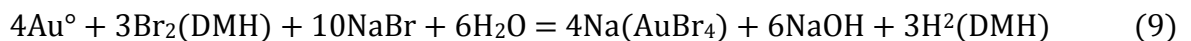
Kholmogorovin *ym.* (2002) tutkimuksessa 0,4 M kaliumtiosyanaatilla, KSCN, päästiin 89-93 % saantoon kullasta, kun liuoksen pH oli 2-5, lämpötila 20 °C, kiintoainesuhde 1:10-1:20 ja liuotusaika 4-5 h. Samaan kultasaantoon päästään myös syanidilla, mutta tässä tapauksessa liuotusta tulee jatkaa noin 90 h. (Kholmogorov *ym.*, 2002)

### 3.5 Halidit

Jotkut halideista (halidit: fluoridi, bromidi, kloridi, jodidi ja vetyastatidi), ovat olleet käytössä kullan liuotuksessa jo ennen syanidia. Näistä varsinkin bromidia, kloridia ja jodidia on testattu liuotuksessa. Vallitseva teollinen kullan liuotusmenetelmä ennen syanidiprosessia perustui kullan klorinaatioon eli hapettamiseen kloorikaasun avulla ja kompleksointiin kloridikompleksina. (Rose & Roberts-Austen, 1898) Kulta muodostaa halidien kanssa  $\text{Au}^+$  ja  $\text{Au}^{3+}$  -komplekseja, ja halidiprosessien liuotusnopeudet ovat

yleisesti ottaen nopeita. Näistä syistä teollisuus on kiinnostunut halideista syanidin korvaajina. Tästä huolimatta kloridin käyttö teollisessa mittakaavassa on ollut rajattua: Primaarikultamineraaleille on käytetty teollisesti klorinaatiota ja brominaatiota 1800-luvulla ja anodiliejuille ja vastaaville rikkaille fraktioille on käytetty vahvaa suolahappoliuotusta ( $\text{HCl} + \text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ). (Rose & Roberts-Austen, 1898) Näissä kaikissa liukenemisen mahdollistaa kaasufaasin eli kloorikaasun hapettava voima, kun taas kehitteillä olevissa kloridiprosesseissa valtaosin ajava voima tulee liuoskomponenteista ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Kloridiliuotus on materiaalivalinnaltaan syanidiliuotusta vaikeampaa, sillä kloridiliuokset ovat erittäin syövyttäviä ja vain tietyt materiaalit, kuten titaani, lujitemuovi (FRP) ja kumi kestävät näitä liuoksia prosessikäytössä (Syed, 2012).

Bromidi on nopea ja suuren pH-alueen omaava vaihtoehto kullan liuotukselle. Tyypillisesti bromidia käytetään kloridiprosesseissa lisäaineena nostamaan kullan liukenemisnopeutta ja stabiilisuutta liuoksessa. Bromidiliuotuksissa on syanidiin verrattuna huomattavasti nopeampi reaktioaika ja halvempi kullan talteenotto. Suuret bromidikonsentraatiot voivat hankaloittaa prosessien ympäristöluvitusta. Bromidi voi myös reagoida muiden alkuaineiden kanssa muodostaen haitallisia yhdisteitä, joten tarvittavien reaktio-olosuhteiden ylläpito on kallista. Lisäksi bromidi on esimerkiksi kloridiin verrattuna hyvin kallista suhteessa sen tuomiin hyötyihin. Kullan liukeneminen bromidiin on kuvattu yhtälöissä (8) (Marsden & House, 2006). Esimerkki kullan liuotuksen kemiasta on yhtälössä (9), jossa DMH tarkoittaa dibromidimetyyli-hydantoinia. (Prasad *ym.*, 1991)

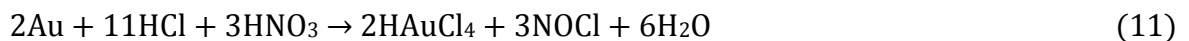


Kuten muillakin halideilla, on kullan liuotus jodidilla huomattavasti nopeampaa kuin syanidilla. Tämän lisäksi jodidilla on kaikista halogeeneista paras kyky muodostaa stabiili yhdiste kullan kanssa, joten kulta pysyy liuoksessa tehokkaasti. (Yannopoulos, 1991) Vaikka jodidiliuoksessa kullan liukenemisen redox-potentiaali (0,58 Vs. SHE) on alhaisempi kuin kloridiliuotuksessa (1,11 Vs. SHE), on se silti huomattavasti syanidiliuotusta korkeampi (-0,57 Vs. SHE) (Aylmore, 2005). Liuotuksen ongelmana on jodidin huono talteenotto ja kierrätettävyyys. Lisäksi jodidin liukeneminen veteen on vähäistä, minkä takia liuotukseen

tulee lisätä esimerkiksi kaliumia, jolloin saadaan niin sanottua Lugolin jodia. Kalium on kuitenkin suhteellisen kallista ja jodi itsessäänkin on maaperässä vain 300 kertaa yleisempää kuin kulta, mikä tekee jodin käytöstä kullan liuottamisessa suhteettoman kallista. (McGrew & Murphy, 1985) Näistä syistä jodiliuotusta ei ole voitu hyödyntää teollisuudessa.

### 3.6 Kuningasvesi

Kuningasvesi eli suolahapon, HCl, ja typpihapon, HNO<sub>3</sub>, yhdistelmä on tunnettu tehokkaana kullan liuottajana jo 750-luvulta asti. Suolahappoa tulee sekoittaa yhtälön (10) mukaisesti typpihappoon suhteella 3:1. Kuningasvesi liuottaa kultaa tehokkaasti yhtälön (11) mukaisesti. (Marsden & House, 2006)



Kuningasvesi on yksi nopeimmista kullan liuotusaineista, mutta sitä käytetään lähinnä laboratoriossa sen vahvojen hapetus- ja korroosio-ominaisuuksien vuoksi. Tämän lisäksi sen muodostama jäännösluos on hankala prosessoida korkean happopitoisuuden vuoksi turvallisiksi. (Jing-ying *ym.*, 2012)

### 3.7 Aminohapot

Aminohapot ovat nousevissa määrin mukana kullan liuotusprosesseissa. Ne ovat suhteellisen halpoja, muodostavat stabiilin kompleksin kullan kanssa ja ovat ympäristölle suotuisia. Kullan liuotuksessa käytettäviä aminohappoja on muun muassa glysiini, histidiini ja alaniini. Tehottomin näistä kolmesta on alaniini ja tehokkain glysiini, mutta eri aminohappoja, kuten glysiiniä ja histidiiniä yhdistämällä voidaan päästä vielä suotuisampiin liuotusnopeuksiin. Aminohappojen toimintaa tehostaa korkea lämpötila, hyvin emäksiset pH > 11 olosuhteet sekä Cu<sup>2+</sup>:n ja vetyperoksidin, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, lisääminen. (Eksteen & Oraby, 2015)

Glysiinillä,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ , on monia hyviä puolia kullan liuotuksessa, kuten myrkyttömyys, ympäristöystävällisyys, suuri kullan saanto sekä kierrätys- ja uudelleenkäyttömahdollisuudet. Lisäksi glysiini on halpa, se toimii laajalla redox-potentiaalialueella ja sitä voidaan käyttää syanidin sijasta helposti myös kehitysmaissa. Glysiinin heikkous on reaktionopeus, joka on 20-30 kertaa hitaampi kuin syanidilla. (Eksteen & Oraby, 2015) Glysiini muodostaa  $\text{Au}^+$ :n kanssa hyvin stabiilin kompleksin  $\text{Au}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO})^-2$ . Yleisesti aminohapot liuottavat kultaa yhtälön (12) mukaisesti (Eksteen & Oraby, 2015).



Feng *ym.* (2011) tutkivat aminohappojen vaikutusta ammoniumtiosulfaattiliuotuksessa. Käytössä olleet aminohapot olivat L-valiini, glysiini, DL- $\alpha$ -alaniini ja L-histidiini kukin 10 mM pitoisuuksilla. Jokainen aminohappo paransi kullan saantia liuoksesta yhdessä ammoniumtiosulfaatin kanssa verrattuna pelkkään ammoniumtiosulfaattiin. 24 h koeajan aikana tiosulfaattia kului 12,6 kg/t. Aminohapot vähensivät tiosulfaattikulutusta niin, että L-valiinin kanssa tiosulfaattia kului 6,6 kg/t, glysiinin kanssa 6,3 kg/t, DL- $\alpha$ -alaniinin kanssa 5,2 kg/t ja L-histidiinin kanssa 4,5 kg/t. (Feng & Deventer, 2011)

### 3.8 Sähkökemialliset menetelmät

Sähkökemiallisilla reaktioilla on mahdollista pakottaa sähkövirran avulla kulta irtomaan halutusta aineesta ja siirtymään toiseen. Sähkövirta korvaa liuotuksessa vaadittavan hapettimen, mutta liuoksessa tulee olla silti kompleksinmuodostaja. Reaktiossa on aina vähintään kaksi eri suuntiin etenevää reaktiota, jolloin puhutaan sähkökemiallisesta kennosta. Kennon muodostaa kaksi elektrodia, joita kutsutaan anodiksi ja katodiksi. Anodisella puolella tapahtuu hapetusreaktio eli se luovuttaa elektroneja, yhtälö (13). Katodisella puolella vastaavasti kulutetaan vapautuneet elektronit eli se on pelkistysreaktio, yhtälö (14). (Aromaa, 2002)





Sähkökemiallisia kokeita ajava voima on potentiaaliero eli jännite, joka luo sähkövirran (Marsden & House, 2006). Potentiaali voidaan laskea yhtälöllä (15) eli Nernstin yhtälöllä (Aromaa, 2002).

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln k \quad (15)$$

Yhtälössä (15)  $E^0$  on standardielektrodipotentiaali,  $R$  on kaasuvakio (8,3141 K/mol),  $F$  on Faradayn vakio (96485 C/mol),  $n$  on elektronien määrä,  $T$  on lämpötila (K) ja  $k$  reaktion tasapainovakio. Elektrodipotentiaaleja verrataan aina johonkin referenssitilaan kuten standardivetyelektrodiin, jonka potentiaaliksi on sovittu 0 V.

## 4 KULLAN EROTUS SEKUNDAARISISTA MATERIAALEISTA

Primaarimateriaalien ohella kultaa on mahdollista ottaa talteen sekundaarisista materiaaleista. Piirikorteissa arvometallipitoisuudet ovat huomattavasti muuta SER:a korkeammat, joten nämä arvometallit on hyvä saada SER:sta talteen.

Kullan erotukseen voidaan käyttää joko pyro- tai hydrometallurgisia menetelmiä. Useissa tapauksissa käytetään yhdessä molempien ryhmien yksikköprosesseja. Hydrometallurgiset menetelmät ovat viime vuosina nousseet myös tehdasskaalalla vertailukelpoiseksi vaihtoehdoksi pyrometallurgialle. Seuraavissa luvuissa tarkastellaan erikseen pyro- ja hydrometallurgisia menetelmiä, joista paneudutaan tarkemmin hydrometallurgisissa prosesseissa käytettyihin liuoksiin. Liuotuskemiat käydään läpi yksitellen, jolloin jokaisesta esitetään kirjallisuudesta kerättyä dataa siitä, millä liuosolosuhteilla kullan erotukseen on voitu aiemmin vaikuttaa ja mitkä kultasaannot kokeista on saatu.

### 4.1 Pyrometallurginen kullan erotus

Pyrometallurgisissa menetelmissä saadaan ei-rautametallit ja jalometallit talteen. Prosessissa SER altistetaan korkeaan lämpötilaan, jolloin muovit palavat ja jäljelle jää palamattomista aineista, kuten lasikuidusta sekä metallioksideista, koostuva kuona. (Cui & Zhang, 2008). Tyypillisiä pyrometallurgisia käsittelytapoja ovat poltto, pyrolyysi ja kaasutus sekä näiden yhdistelmät eli hybridiprosessit. Käsittelyt tapahtuvat yleensä 700-1100 °C lämpötilassa. (Ignatius *ym.*, 2009)

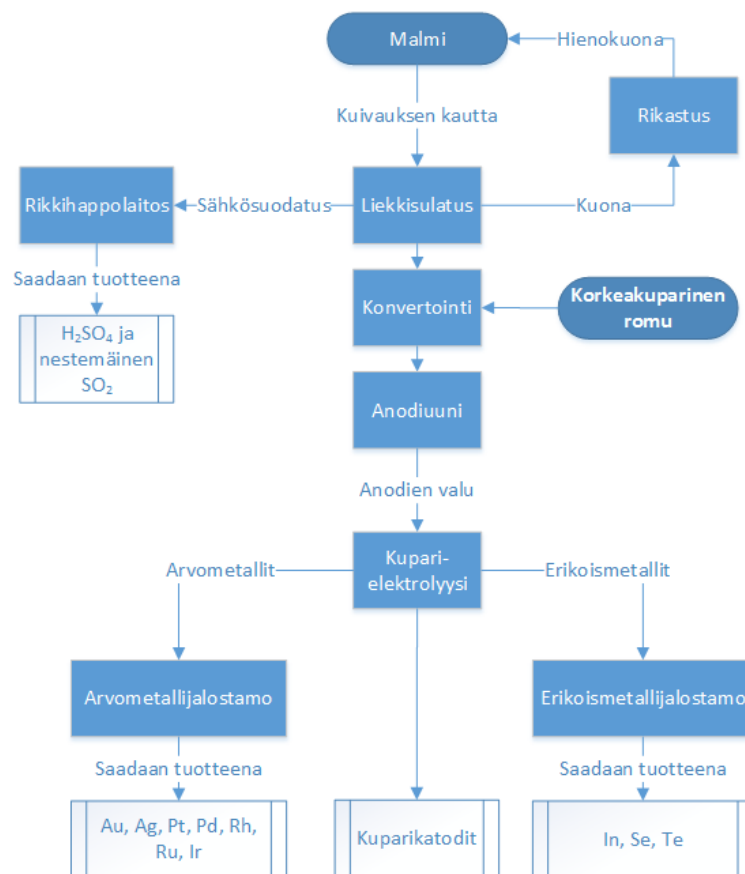
Viime vuosina pyrometallurgiaa on kritisoitu päästöjen takia, minkä lisäksi huipputasen sulattojen materiaalien käsittelykustannukset ovat nousseet. Hydrometallurgian etuna taas voi olla parempi tarkkuus, ennakoitavuus ja kontrolli (Andrews *ym.*, 2000). Lisäksi pyrometallurgiassa alumiinia tai rautaa ei voida erottaa, vaan ne menevät kuonaan, jossa erityisesti alumiini aiheuttaa ongelmia. Vaikka platinaryhmän metallien erottaminen pyrometallurgisilla menetelmillä onkin mahdollista, onnistuu se vasta prosessin loppuvaiheessa. Ongelmaksi muodostuu myös hienon pölyn syöttäminen prosessiin, jolloin pöly palaa jo ennen sulaan sekoittumista. Piirikorttien halogenoidut

liekinestoaineet muodostavat poltettaessa haitallisia dioksiineja, joiden käsittely vaatii erikoissuunniteltuja kaasupesureita. (Hagelüken, 2006) Toisin kuin hydrometallurgisilla prosesseilla pyrometallurgisien menetelmien arvometallisaatio ei heikkene, vaikka SER:ssa olisi paljon muovia (Cui & Zhang, 2008). Hydrometallurgiaa voidaan kuitenkin käyttää yhdessä pyrometallurgian kanssa, jolloin se pienentää sulatoiden lämpötilavaatimuksia, mikä voi säästää energiaa (Andrews *ym.*, 2000). Pyrometallurgisia sekundaarimateriaalin erotuslaitoksia on esitetty taulukossa 9.

**Taulukko 9. Pyrometallurgisia erotuslaitoksia ja niistä saadut metallit. Muokattu lähteestä (Cui & Zhang, 2008).**

Nimi	Maa	Saadut metallit	Saanto
Noranda	Kanada	Cu, Au, Ag, Pd, Ni, Se, Te, Pt	Korkea Cu ja arvometallit
Boliden	Ruotsi	Cu, Au, Ag, Pd, Ni, Se, Zn, Pb	Korkea Cu ja arvometallit
Boliden	Ruotsi	Cu, Au, Ag, Pd	Lähes kaikki Cu ja arvometallit
Umicore	Belgia	Perusmetallit, arvometallit, platinaryhmän metallit ja monia muita	Ei lisätietoa
Dunnin patentti		Au	Au 99,9 %
Aleksandrovichin patentti		Au, platinaryhmän metallit	Ei lisätietoa

Nykyään vallitseva piirikorttien kierrätystapa on esitetty kuvassa 7. Piirikortit sulatetaan konvertterissa, jossa ne toimivat samalla jäähdytysmateriaalina. Materiaalivirta jatkaa anodiunin kautta kuparielektrolyysiin, josta saadaan suoraan kuparikatodit ja metallijalostamojen kautta eri metallit talteen. Piirikorttiromua ei voi syöttää suoraan liekkisulatukseen, minkä takia sille suoritetaan tyypillisesti sulatus esimerkiksi Kaldounissa. Tällöin lasikuitu saadaan kuonaan ja kuparipitoinen jae voidaan syöttää kupariprosessin konvertteriin tai jopa anodiuniin. Piirikorttien jalometalleilla on tyypillisesti korkea liukoisuus kupariin, mitä kautta arvometallit päätyvät kuparielektrolyysiin, anodiliejuun ja sitä kautta jalometalliprosessiin talteenotettaviksi. (Gregurek *ym.*, 2015)



**Kuva 7. Korkeakuparisen romun kuten piirikorttiromun lohkokaavio. Muokattu lähteistä (Boliden, 2014) (Ching-Hwa ym., 2004).**

#### 4.2 Hydrometallurginen kullan liuotus

Aikaisemmin kullan liuottimena on käytetty lähinnä syanidia, mutta sen vaarallisuudesta ja katastrofaalisista ympäristövahingoista johtuen muita liuotusmenetelmiä on alettu tutkia viimeisten vuosikymmenien aikana.

Tässä alaluvussa käydään läpi kirjallisuudesta löydettyjä menetelmiä kullan liuottamiseen piirikorteista erityisesti tiosulfaatin, tioureaan, bioliuottimien ja sähkökemiallisten menetelmien avulla. Liuosolosuhteet selitetään mahdollisimman tarkasti ja tärkeimmät välivaiheet käydään läpi kussakin menetelmässä.

#### 4.2.1 Syanidi

Quinet *ym.* (2005) tutkivat arvokkaiden metallien liuottamista matkapuhelimien piirikorteista. He jakavat kokeen kolmeen osaan, joista ensimmäisenä liuotetaan rikkihapolla kupari ja osa hopeasta, sen jälkeen kloridilla palladium ja lopuksi syanidilla kulta sekä loput hopeasta, palladiumista ja hieman kuparia. Piirikortit murskattiin ennen liuotuksia < 0,3 mm partikkelikokoon. Rikkihappoliuotuksessa käytettiin 1,2 M rikkihappoa, 53,5 kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jatkuvalla syötöllä ja hapetukseen 0,015 M Fe<sup>3+</sup>, O<sub>2</sub> 80 l/kg/h. Kiintoainesuhde oli 4:1, liuoksen lämpötila 80 °C ja liuotuksen kesto 4,5 h, jolloin pH on 0,32. Kloridiliuotus suoritettiin 75 °C lämpötilassa, jossa 20,5 kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> lisättiin koko 3 h kokeen ajan. Palladiumsaannot olivat 2 M NaCl:sta 67 % ja 2 M HCl:sta 93 %, minkä takia varsinaisten kokeiden kloridiliuottimeksi valittiin 2 M HCl. Syanidiliuotuksessa käytettiin 0,1 M NaCN 5:1 kiintoainesuhteella 20 °C lämpötilassa 24 h liuotuskokeessa, jolloin syanidia kului 17,5 kg/t. Syanidiliuotuksessa tutkittiin myös NaOH:n ja Ca(OH)<sub>2</sub>:n käyttöä pH:n säädössä (pH 11). Ca(OH)<sub>2</sub>:n kohdalla kullan saannot laskivat, kun liuoksen pH nousi yli 9. pH 9:ssä saanto on hyvä, mutta syanidi ei ole niin alhaisessa pH:ssa stabiili, joten sen kulutus on liian korkea. Liuoksen pH päädyttiin säätämään siis NaOH:lla. Quinet *ym.* (2005) tutkivat myös syanidiliuotuksen hapetusta, mutta päätyivät siihen johtopäätökseen, että ilma riittää hyvin hapettajaksi syanidiliuotuksessa. Lopulliset saannot koko liuotusprosessista oli 95 % kullasta, 93 % hopeasta ja 99 % palladiumista. (Quinet *ym.*, 2005)

#### 4.2.2 Tiosulfaatti

Kuten Taulukosta 6 huomataan, tiosulfaatti on eniten tutkittu vaihtoehtoinen liuotusmenetelmä syanidille. Tässä alaluvussa tutkitaan kirjallisuudesta löytyviä tiosulfaattiliuotusmenetelmiä. Menetelmät on purettu antamaan kokonaiskuva niiden tarjoamasta hyödyistä liuotuksessa. Pääpainona ovat liuotusolosuhteet kuten lämpötila, tiosulfaattipitoisuus, liuotusaika, partikkelikoko, muut liuoksessa olevat aineet ja näiden suhde kullan saantoon jokaisella menetelmällä. Taulukkoon 10 on koottu erilaiset menetelmät kullan liuotukseen piirikorteista tiosulfaatilla.

**Taulukko 10. Koonti kirjallisuudesta löydetystä tiosulfaattiliuotusolosuhteista.**

Tekijä	Saanto (%)	$T$ (°C)	$[S_2O_3]$ (M)	$[NH_3]: [S_2O_3]$	Aika (h)	pH	Partikkeli-koko (mm)	Muut aineet
Ha (2014)	-	20-50	0,73	0,37	-	-	-	0,1 M $Cu^{2+}$ 0,27 $NH_3$
Camelino (2015)	70	20	0,13	-	2	10	-	0,2 M $Cu^{2+}$
Ha (2010)	98	25	0,12	0,33-0,7	2	-	-	0,20 $Cu^{2+}$ 0,2 M $NH_3$
Petter (2014)	15	25	0,1	-	4	10-11	< 2	0,03 M $Cu^{2+}$ 0,2 $NH_4OH$

Han *ym.* (2014) tutkimuksen mukaan optimaaliset olosuhteet kullann tiosulfaattiliuotukseen olivat 0,73 M tiosulfaattia, 0,10 M  $Cu^{2+}$ :sta ja 0,27 M ammoniakkia ( $NH_3$ ). Tällöin kullann liukenemisnopeudeksi mitattiin  $2,395 \cdot 10^{-5}$  mol/m<sup>2</sup>/s. Kokeet tehtiin 20-50 °C lämpötila-alueella, jolloin huomattiin, että korkeampi lämpötila kasvatti kullann liukenemisnopeutta. 40 °C lämpötilassa reaktionopeus oli 3,2 kertaa nopeampi kuin 30 °C lämpötilassa, kun taas 50 °C lämpötilassa reaktionopeus oli 3,9 kertaa nopeampi kuin 40 °C lämpötilassa. Lämpötilan nousu vaikuttaa kuitenkin myös tiosulfaatin stabiilisuuteen ja siten  $Cu^{2+}$ :n kulutukseen (kupari saostui tiosulfaatin hajotessa), sillä 20 °C lämpötilassa  $Cu^{2+}$ -konsentraatio laski 10 % kymmenen minuutin aikana, kun taas 50 °C lämpötilassa jo minuutin aikana konsentraatio laski 50 %. (Ha *ym.*, 2014)

Camelino *ym.* (2015) tutkimuksen mukaan liuotusnopeus on hyvin riippuvainen tiosulfaattikonsentraatiosta. Tutkimuksessa saavutettiin 0,13 M ammoniumtiosulfaattipitoisuudella 70 % saanto 2 h liuotusajassa pH 10:ssä, 20 °C lämpötilassa ja 0,20 M  $Cu^{2+}$ :ssa murskatuille matkapuhelimesta saaduille piirikorteille. Tiosulfaattipitoisuuden kasvattaminen 0,13 M jälkeen 0,19 M asti vähensi kullann saantoa. Tutkimuksessa ei kuitenkaan otettu sen enempää kantaa  $Cu^{2+}$ -pitoisuuteen, pH-arvoon,

lämpötilaan, liuotusaikaan tai kiintoaine-neste-suhteeseen, jotka voivat vaikuttaa positiivisesti saantoon. (Camelino *ym.*, 2015)

Han *ym.* (2010) tutkimuksessa huomattiin, että liuotusolosuhteet olivat suotuisat, kun liuoksessa oli 0,15-0,20 M  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,1-0,14 M tiosulfaattia ja 0,2-0,3 M ammoniakkia. 98 % kultasaanto matkapuhelimista saatiin 2 h liuotuksella liuoksessa, jossa oli 0,20 M  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,12 M tiosulfaattia ja 0,2 M ammoniakkia. Samat liuotusolosuhteet antoivat 90 % saannon piirikorttiromulle, vaikka liuotusaika oli 10 h. Testeissä 300 ml liuoksen lämpötila oli 25 °C ja sekoitusnopeus 500 ml kokoisessa liuotusastiassa oli 200 rpm. Tutkittavaa kultamateriaalia ei murskattu ennen mittauksia. (Ha *ym.*, 2010)

Petterin *ym.* (2014) tutkimuksessa matkapuhelimista saatua piirikorttiromua jauhettiin < 2 mm partikkelikokoon, minkä jälkeen siitä erotettiin kupari rikkihapolla. Tämän jälkeen sitä liuotettiin 4 h liuoksessa, jossa oli 0,08-0,12 M natriumtiosulfaattia, 0,1-0,2 M ammoniumhydroksidia  $\text{NH}_4\text{OH}$  ja 0,015-0,03 M  $\text{Cu}^{2+}$ . Liuoksen pH oli 10-11. Paras saanto liuoksesta (15 %) saatiin olosuhteilla: 0,1 M natriumtiosulfaattia, 0,2 M ammoniumhydroksidia ja 0,03 M  $\text{Cu}^{2+}$ . Myös vetyperoksidia tutkittiin hapetuksen edistäjänä 0,1 M natriumtiosulfaatin kanssa, mutta se ei kasvattanut saantoa. (Petter *ym.*, 2014)

Yleisesti julkaisuista tutkimuksista nähdään, että lämpötilalla on positiivinen vaikutus kullan liukenemisnopeuteen, mutta puolestaan negatiivinen vaikutus tiosulfaatin stabiilisuuteen (Ha *ym.*, 2014).  $\text{Cu}^{2+}$  riittää liuoksen hapetukseen eikä esimerkiksi vetyperoksidin käyttöä tarvita (Petter *ym.*, 2014). Tiosulfaattiliuotuksella voidaan päästä suuriin saantoihin pienilläkin pitoisuuksilla (Camelino *ym.*, 2015) (Ha *ym.*, 2010).

#### 4.2.3 Tiourea

Tässä alaluvussa tarkastellaan esimerkkien avulla kullan liuotusta tiourealla. Taulukkoon 11 on kerätty tieteellisistä tutkimuksista saadut tulokset tiourealiuotuksille. Tarkastelun kohteena on tioureapitoisuuden lisäksi lämpötila, aika, partikkelikoko ja muut vaikuttavat liuotinaineet sekä niiden vaikutukset kullan saantoon.

**Taulukko 11. Koonti kirjallisuudesta löydetyistä tiourealiuotusolosuhteista.**

Tekijä	Saanto (%)	$T$ (°C)	$[SC(NH_2)_2]$	Aika (h)	pH	Partikkelikoko (mm)	Muut aineet
Quinet (2005)	42,6	70	0,65 M	3,5	1	< 0,3	1,5 M $Fe_2(SO_4)_3$ $H_2SO_4$ $H_2O_2$
Gurung (2013)	72	60	0,5 M	6	-	0,053-0,075	0,05 M $H_2SO_4$
Jing-Ying (2012)	90	25	0,31 M	2	-	0,14	0,34 $Fe^{3+}$
Camelino (2015)	37,9	20	0,31 M	2	1	-	0,34 $Fe^{3+}$
Birloaga (2013)	69	25	20 g/l	3,5	-	< 2	6 g/l $Fe^{3+}$ 10 g/l $H_2SO_4$
Birloaga (2014)	100	25	20 g/l	3	1	-	6 g/l $Fe^{3+}$ 0,5 M $H_2SO_4$
Birloaga (2016)	95	25	20 g/l	1	-	0,3	6 g/l $Fe^{3+}$ 0,1 M $H_2SO_4$

Alaluvussa 4.2.1 tarkasteltiin Quinet *ym.* (2005) tutkimusta syanidin liuotusta matkapuhelinromusta. He tekivät kokeet myös muuten vastaavalle koejärjestelylle, mutta korvasivat syanidiliuotuksen tiourealiuotuksella. Tiourealiuotuksessa reaktioon laitettiin piirikorttiromua kiintoainesuhteessa 5:1, jossa käytettiin edellisestä välivaiheesta tullutta kloridiliuosta ja 1,5 M ferrisulfaattia,  $Fe_2(SO_4)_3$ . Lämpötila nostettiin tämän jälkeen 70 °C:een, ja pH stabiloitiin 1:een rikkihapolla. Tämän jälkeen lisättiin 0,65 M tioureea ja aloitettiin 3,5 h pituinen liuotuskoe. Vetyperoksidia lisättiin pitkin koetta hapettamaan



reaktiota. Saannot liuotuksesta olivat 42,6 % kultaa, 73,7 % hopeaa, 16,6 % palladiumia ja 64,5 % kuparia 140,7 kg/t tioureakulutuksella. (Quinet *ym.*, 2005)

Gurungin *ym.* (2013) kokeissa tutkittiin tioureaan ja rikkihapon vaikutusta kullan sekä hopean liuotukseen. Matkapuhelimista saatu piirikorttiromu jauhettiin, minkä jälkeen se kalsinoitiin 750 °C lämpötilassa 6 h piirikorteissa olevan epoksin polttamiseksi. Jauhatuksen vaikutusta tutkittiin niin, että piirikortin näytteet neljältä partikkelikokoväliltä, >300 µm, 150-300 µm, 75-150 µm ja 53-75 µm, liuotettiin 0,5 M tioureaassa ja 0,05 M rikkihapossa 500 rpm sekoitusnopeudella 30 °C lämpötilassa 24 h. Kullan saanto oli tällöin >300 µm partikkeleille 57 %, 150-300 µm partikkeleille 66 %, 75-150 µm partikkeleille 72 % ja 53-75 µm partikkeleille 72 %. Hopealle vastaavat luvut olivat 83 %, 86 %, 84 % ja 86 %. Optimiolosuhteet liuotukselle olivat 0,5 M tioureaa ja 0,05 M rikkihappoa 45 °C lämpötilassa 6 h liuotusajalla, jolloin kultaa saatiin 3,2 mg grammasta kalsinoitua näytettä. Hopean liuotukselle optimiolosuhteet olivat 0,5 M tioureaa, 0,01 M rikkihappoa 60 °C lämpötilassa, jolloin hopeaa liukeni näytteistä 6,8 mg/g. Liuotusaika voitiin alentaa kahteen tuntiin, kun liuokseen lisättiin hapettimeksi 0,01 M Fe<sup>3+</sup>. Gurung lisää, että vaikka Han (2010) tutkimuksessa kullan saanto tiosulfaattiliuotuksella oli 90 %, vastaa se vain 1,08 mg kultaa grammasta näytettä. Gurungin menetelmä voi olla alustavien tutkimusten perusteella kolme kertaa tehokkaampi. (Gurung *ym.*, 2013)

Jing-Yingin *ym.* (2012) tutkimuksissa keskityttiin tioureapitoisuuden, Fe<sup>3+</sup>-pitoisuuden, partikkelikoon ja lämpötilan vaikutuksiin kullan sekä hopean liuotuksissa. Mittauksia suoritettiin 95-380 µm välillä ja johtopäätöksenä oli, että partikkeleja ei ole mielekästä jauhattaa alle 140 µm kokoon. Tioureapitoisuuksia tutkittiin välillä 0,26-0,34 M, jolloin huomattiin, että optimaalinen määrä tioureaa on 0,31 M. Liuotusaikaa vaihdeltiin puolen tunnin välein välillä 1-3 h, joista korkein saanto saatiin 2 h kohdalla. Mittauksia suoritettiin 0,11-0,34 M Fe<sup>3+</sup>-pitoisuuksien välillä, joista suurimmalla pitoisuudella saanto oli korkein. Tutkimuksessa ei käsitellä kullan saantoa vielä suuremmilla Fe<sup>3+</sup>-pitoisuuksilla. Lämpötilan vaikutusta tutkittiin välillä 25-35 °C, joista paras saanto saavutettiin alhaisimmalla lämpötilalla. Optimiolosuhteet kullan liuotukselle oli 140 µm partikkelikoko 2 h liuotuksessa 0,31 M tioureaassa ja 0,34 M Fe<sup>3+</sup>:ssa 25 °C lämpötilassa, jolloin kullan saanto oli 90 %. Samoille liuosolosuhteille hopean saanto oli 50 %. (Jing-ying *ym.*, 2012)

Camelinon *ym.* (2015) tutkimuksissa mitattiin myös tioureaan vaikutusta kullan liuotukseen. Kokeet suoritettiin 0,34 M  $\text{Fe}^{3+}$ :n kanssa pH 1:ssä 20 °C lämpötilassa. Tioureaan pitoisuutta tutkittiin arvoissa 0,26 M, 0,31 M ja 0,37 M, joista paras saanto saavutettiin pitoisuudella 0,31 M. Liuotusaikaa tutkittiin 1 h, 2 h ja 3 h ajoilla, joista 2 h ja 3 h olivat huomattavasti 1 h liuotusta tehokkaampia, mutta keskenään 2 h ja 3 h olivat miltei yhtä tehokkaita. Kullan saannoksi saatiin 1 h mittauksella 26,8 %, 2 h mittauksella 37,9 % ja 3h mittauksella 39 %. (Camelino *ym.*, 2015)

Birloagan *ym.* (2013) tutkivat kullan liuotusta tiourealiuoksessa, kun valtaosa kuparista oli ensin liuotettu irti piirikorteista. Kuparin liuotusaineena käytettiin rikkihappoa 1 M, 1,5 M ja 2 M pitoisuuksissa, minkä lisäksi hapettimena toimi vetyperoksidi 0,13 M, 0,19 M ja 0,26 M lämpötiloissa 30 °C, 40 °C ja 50 °C. Liuotusaika oli 3 h, sekoitusnopeus 200 rpm, romumäärä 10 g ja partikkelikoko < 3 mm. Optimiolosuhteet kuparin liuotukselle olivat 2 M rikkihappoa ja 0,26 M vetyperoksidia 30 °C lämpötilassa, jolloin kuparin saannot olivat kahdesta eri näytteestä 76 % ja 18 %. Kullalle olosuhteina käytettiin 20 g/l tioureaa, 6 g/l  $\text{Fe}^{3+}$  ja 10 g/l rikkihappoa sekoitusnopeuden ollessa 600 rpm ja liuotusajan 3,5 h. Muuttujina käytettiin partikkelikokoa ja lämpötilaa. Testatut lämpötilat olivat 25 °C ja 40 °C, joista huomattiin, että vain huoneenlämpö on suotuisa kullan liuotukselle tioureaassa. Birloagan *ym.* (2013) huomauttaa, että 40 °C lämpötilassa tiourea hajoaa, mikä vaikuttaa sen tehottomuuteen liuotuksessa. Partikkelikoko oli suurin vaikuttava tekijä kullan liuotuksessa. Aiemmin mainituissa olosuhteissa 1900 ppm mikropiireistä < 3 mm partikkelikoolla kullan saanto oli 18 %, kun taas < 0,1 mm partikkelikoolla saanto oli 82 %. Piirikorttien < 2 mm partikkelikoolla suurin kultasaanto oli 69 %, kun 75 % kuparista oli poistettu esikäsittelyllä. (Birloaga *ym.*, 2013)

Birloagan *ym.* (2014) jatkotutkimuksissa keskityttiin edellä olevassa kappaleessa mainitun prosessin parempaan kuparin erottamiseen. Tutkimuksessa käytettiin 2 M rikkihappoa ja 5 % vetyperoksidia 25 °C ja 30 °C lämpötiloissa 3 h ajan 200 rpm sekoituksella. Tällä tavoin ensimmäisen liuotuksen aikana kuparista saatiin talteen 80 %, toisen liuotuksen aikana 14-19 % ja kolmannen 1,5-2,5 %. Yhteensä näiden kolmen liuotuksen aikana saatiin noin 99 % kuparista talteen. Myös sinkki saatiin talteen näiden liuotusvaiheiden myötä. Tutkimuksissa tutkittiin myös kannattaako tietty määrä vetyperoksidia lisätä kaikki heti

liuotuksen alussa vai vähitellen pieninä määrinä. Huomattiin, että vetyperoksidin lisääminen yhdellä kertaa parantaa kuparin saantoa. Kullan liuotusolosuhteet olivat 20 g/l tioureaa, 6 g/l  $\text{Fe}^{3+}$  ja 0,5 M rikkihappoa huoneenlämmössä 500 rpm sekoituksella. Liuoksen pH oli 1 ja liuotusaika 3 h. Tuloksien mukaan kaikki piirikorteissa oleva kulta liukeni näissä olosuhteissa. (Birloaga *ym.*, 2014)

Birloagan *ym.* (2016) tutkimuksissa poistettiin kupari vastavirtaliuotuksella piirikorttiromusta lähes täysin ennen tiourealiuotusta. Piirikorttiromu jauhettiin 300  $\mu\text{m}$  partikkelikokoon, minkä jälkeen se liuotettiin 2 M rikkihapossa ja 20 ml 30 p-% vetyperoksidissa 25 °C lämpötilassa 200 rpm sekoituksessa tunnin ajan. Kuparin saanto oli tällöin 70 %. Toisella liuotuskierroksella käytettiin 3 M rikkihappoa ja 20 ml 30 p-% vetyperoksidia, minkä jälkeen samaa liuosta käytettiin liuottamaan seuraavaa piirikorttiromua. Neljän vaiheen jälkeen kuparin saannon huomattiin olevan >98 %. Kiintoainesuhteen vaikutusta saantoon tutkittiin ja huomattiin, että suhteessa 15:100 kuparin saanto oli optimaalinen. Kuparin takaisinsaanto suoritettiin sementoinnilla. Kullan ja hopean liuottamiseen käytettiin 20 g/l tioureaa, 6 g/l  $\text{Fe}^{3+}$  ja 0,1 M rikkihappoa 25 °C lämpötilassa 200 rpm sekoituksessa 1:10 kiintoainesuhteella. Tunnin liuotusajan kuluttua kullan saanti oli 95 % ja hopean 49 %. Pienen hopeasaannon syynä on 40 % kato kuparin liuotusprosessissa. (Birloaga & Vegliò, 2016)

Yleisesti tiourealiutuksella voidaan päästä suuriin saantoihin alhaisissakin lämpötiloissa (Birloaga *ym.*, 2014) (Birloaga & Vegliò, 2016) (Jing-ying *ym.*, 2012). Käytettäessä hapettimena pelkkää  $\text{Fe}^{3+}$  (ei vetyperoksidia) voidaan silti päästä korkeisiin saantoihin (Birloaga & Vegliò, 2016). Kuparin talteenotto ennen kullan liuotusta voi nostattaa kullan saantoa liuokseen (Birloaga & Vegliò, 2016).

#### 4.2.4 Kuningasvesi

Shengin *ym.* (2007) tutkimuksissa käytettiin kolmiportaista liuotusta kullan erottamiseen. Ensimmäisessä ja toisessa osassa piirikorttiromua liuotettiin tunnin ajan 70 °C lämpötilassa 22 % typpihapolla, jolloin mikropiirit saatiin irrotettua. Kolmannessa vaiheessa mikropiirien liuotusta tutkittiin lämpötilan, kiintoainesuhteen ja ajan suhteen. Käytetyt

lämpötilat olivat 23 °C, 50 °C, 70 °C ja 90 °C. Partikkelikokoon 425 µm murskattuja mikropiirejä käytettiin jokaisessa liuotuksessa 25 g. Kuningasvettä käytettiin liuotuksissa 50 ml tai 100 ml. Näytteet otettiin 30 min välein 180 min liuotusajalta. 50 ml kuningasvettä riitti kaiken kullan liuottamiseen, joten  $< 25/50$  (g/ml) kiintoainesuhde riittää kullan kokonaisvaltaiseen liuottamiseen. Tutkimuksessa huomattiin, että korkeissa lämpötiloissa liuotus on nopeampaa, mutta myös alhaisissa lämpötiloissa päästään samoihin kultapitoisuuksiin pitkällä liuotusajalla. Sekoituksen huomattiin olevan turhaa, sillä liuos vapauttaa klooria ja typpioksiduulia, jotka sekoittavat samalla liuosta. Piirikorttitiromua tuli kuitenkin lisätä liuokseen pieninä erinä, sillä kloori- ja typpioksiduulin vapautuminen aiheutti huomattavaa vaahtoutumista ja reaktio on hyvin eksoterminen. (Sheng & Etsell, 2007)

Park *ym.* (2009) tutkivat kullan liuotusta kuningasvedellä 0,5 mm halkaisijan kultajohdoista. Liuotuksessa käytettiin 100 % kuningasvettä ja 10 mM tolueenia 50 ml, 100 ml ja 200 ml tilavuuksissa, 20 °C lämpötilassa ja 400 rpm sekoitusnopeudessa 25 tunnin ajan. Eri tilavuuksia käytettiin selvittämään kiintoainesuhteen vaikutusta liukenemisnopeuteen ja saantoon Tutkimusten perusteella kullan saanto tasaantuu maksimiarvoonsa noin 200 minuutin kohdalla.  $1/40$  (g/ml) kiintoainesuhteen kanssa kullan saanto on 100 %,  $1/20$  kanssa 97 % ja  $1/10$  kanssa kullasta saadaan maksimissaan 80 % talteen. 1-dodekaanitiolia ja natriumboorihydridiä käytettiin kullan talteenotossa. (Park & Fray, 2009)

#### 4.2.5 Bioliuottimet

Bioliuottimien toiminta perustuu tiettyjen mikrobien ominaisuuteen muuttaa kiinteät metalliyhdisteet liukoiseen muotoon (Pant *ym.*, 2012). Jotkut bakteerit voivat myös muodostaa kasvatusvaiheessa syanidia, jota voidaan käyttää kullan liuotukseen. Taulukossa 12 on esitetty SER:n kullan liuotuksessa käytettyjä bioliuottimia ja niiden vaatimat pH-alueet sekä lämpötilat.

**Taulukko 12. SER:n kullan liuotuksessa käytettyjä bioliuottimia ja niiden vaatimat pH-alueet sekä lämpötilat. Muokattu lähteestä (İşildar ym., 2015) (Pant ym., 2012).**

Bioliuotin	pH-alue	Lämpötila (°C)
<i>Chromobacterium Violaceum</i>	3	30-37
<i>Pseudomonas Fluorescens</i>	7-8	25
<i>Desulfovibrio Desulfuricans</i>	2	35-43
<i>Acidithiobacillus sp.</i>	3-4	45
<i>Leptosprillum Thiooxidans</i>	2-3	45
<i>Ferromicrobium</i>	2-3	45
<i>Acidiphilium</i>	2-3	45
<i>Aspergillus Niger</i>	2-6	30
<i>Pseudomonas Putida</i>	7,3-8,6	30
<i>Pseudomonas Chlororaphis</i>	7	25

Pantin ym. (2012) kirjallisuustutkimuksen mukaan elektroniikkaromun kullan bioliuotuksessa suosituimmat bakteerit ovat *Bacillus subtilis* ja *Aspergillus niger*. *Bacillus subtilis* on hidas liuotusnopeudeltaan ja se tuottaa huonon kultasaannon, mutta se on halpa ja suhteellisen tutkittu bakteeri. *Aspergillus niger* -sieni tuottaa kohtuullisen kultasaannon – samaa tasoa kuin tiosulfaatti tai tiourea. Se on halpa, suosittu tutkimuskohde ja sen liuotusnopeus on hidas. Sitä käytetään pH-välillä 2-6 lämpötilassa 30 °C. (Pant ym., 2012)

İşildar ym. (2015) tutkivat bioliuotusta kuparin ja kullan kaksiosaisessa liuotuksessa. Piirikortit jauhettiin < 500 µm partikkelikokoon ja tyndallisoitiin eli steriloitiin kolmena päivänä 95 °C lämpötilassa 15 min ennen jokaisen bioliuotusvaiheen aloittamista. Ensimmäisessä vaiheessa käytössä olivat bakteerit *Acidithiobacillus ferrivorans* ja *Acidithiobacillus thiooxidans*. Näiden bakteerien avulla saatiin kuparista liuotettua 98 % pH 1,0-1,6:ssa huoneenlämmössä 7 päivässä. Toisessa vaiheessa oli käytössä *Pseudomonas fluorescens* ja *Pseudomonas putida* -bakteerit. *Pseudomonas putida* tuotti 21,5 mg/l syanidia ja 10 g/l glysiini-substraattia, joita käytettiin pH 7,3-8,6:ssa 30 °C

lämpötilassa kaksi päivää 150 rpm sekoituksessa tuottaakseen 44 % saannon kullasta. (Işildar ym., 2015)

Chin ym. (2011) tutkivat bioliuotusta bakteerilla *Chromobacterium violaceum*, joka muodostaa syanidia. Kokeissa käytettiin puhelimista saatuja piirikortteja, jotka leikattiin 1 mm<sup>2</sup> paloihin. Kuparin ja kullan alkupitoisuudet piirikorteissa olivat 34,5 % ja 0,025 %. Testeissä tutkittiin lähinnä pH:n vaikutusta kuparin ja kullan saantoihin. Kokeet suoritettiin 30 °C lämpötilassa 150 rpm sekoituksella pH-välillä 8-11. Kullan saanto oli pH 8:ssa 7,8 %, kun taas pH 11:ssa 10,9 %. Kuparin kohdalla maksimisaanto 11,4 % saatiin pH 10:ssä. Kokeissa tutkittiin myös vetyperoksidin vaikutusta saantoihin, jolloin liuoksiin lisättiin 1 ml vetyperoksidia tunnin välein kahdeksan tunnin ajan joka päivä. Vetyperoksidin lisääminen nosti kuparisaannon loppulukemaan 24,6 %, mutta kullan kohdalla sillä ei näyttänyt olevan merkittävää vaikutusta. (Chi ym., 2011)

Ruan ym. (2014) tutkivat bakteeria *Pseudomonas Chlororaphis* kullan, hopean ja kuparin liuotuksessa. Kokeessa jauhettiin matkapuhelimista saadut piirikortit 0,6 mm partikkelikokoon, minkä jälkeen muovit erotettiin metalleista elektrostaattisella erotuksella, jonka erotussuhde oli 95 %. Tutkimuksissa ajettiin liuotusta aluksi 120 h, jolloin huomattiin, että 72 h liuotuksella saatiin paras saanto jokaiselle tutkitulle metallille. Erityisesti kulta- ja hopeapitoisuudet laskivat huomattavasti 72 h jälkeen, mikä johtui siitä, että bakteeri keräsi nämä alkuaineet sisälleen pitkällä liuotusajalla. 72 h koeliuotus toistettiin piirikorteille 10 kertaa, jolloin saannot olivat kullalle 8,2 %, hopealle 12,1 % ja kuparille 52,3 %. Liuoksen pH oli 7 ja lämpötila 25 °C. Ruan ym. (2014) mainitsi, että kupari liukenee ensin, joten jos se saadaan piirikorteista irti ennen bioliuotusta, voi kullan ja hopean saanto olla suurempikin. (Ruan ym., 2014)

#### 4.2.6 Sähkökemialliset menetelmät

Kimin ym. (2011) tutkimuksessa käsiteltiin kaksivaiheista liuotusprosessia kullan talteenotolle. Tutkittava romu oli matkapuhelimista saatua piirikorttiromua, joka jauhettiin eri partikkelikokoihin. Partikkelikoolla ei ollut vaikutusta kullan liukenemiseen 120 min liuotuksessa. Ensimmäisessä vaiheessa tarkoituksena oli liuottaa kupari, mikä

suoritettiin olosuhteissa 40 g/l romua, 714 A/m<sup>2</sup> (virta 2.0 A), 2,0 mol/l HCl, 165 min, 25 °C, redox < 350 mV (vs. Ag/AgCl). Tällöin kuparin saanto oli 95 % ja kullan 5 %. Seuraavassa vaiheessa käytettiin seuraavia muuttujia: 160 g/l romua, 714 A/m<sup>2</sup> (virta 2.0 A), 0,1 mol/l HCl, 10 min, 25 °C. Tällöin kullan saanto oli 93 %. (Kim ym., 2011)

Hsun ym. (2015) patentissa tarkastellaan aineen UW-700 käyttöä kullan nopeaan ja turvalliseen liuotukseen. Menetelmän tarkoista parametreista ei ole tietoa, mutta se perustuu elektroniikkaromun anodiseen liuotukseen ulkoisen sähkövirran avulla. Menetelmän on raportoitu toimivan lämpötilavälillä 20-70 °C ja elektrolyysissä käytettävä jännite on 0,1-4 V. Katodina käytetään ruostumatonta terästä tai titaania, jonne kulta elektrolyysin seurauksena saostuu. Käytettynä liuottimena on mainittu useita mahdollisia kuten tiourea, alkyylisulfaatti, sulfiitit, sulfaatit, ferrosulfaatti, erilaiset nitrobentseenin karboksyylihapot sekä sulfonihappoyhdisteet metaanin, etaanin ja propaanin kanssa. Menetelmän on esitetty liuottavan kullan elektroniikkaromupaloista muutamissa minuuteissa. Tämän jälkeen liuotetut piirikorttipalat on mahdollista poimia liuoksesta käsin jatkokäsittelyä varten. (Hsu, 2015)

## 5 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tämän diplomityön kokeellisessa osassa tutkittiin kullan liukenemista piirikorteista kuningasvedessä, tiosulfaattiliuoksessa ja natriumkloridiliuoksissa. Työssä tutkittiin myös glysiini- ja glutamiinihappoliuosten sopivuutta kullan liuotukseen piirikorttiromusta. Tavoitteena oli löytää optimiolosuhteet kullan liuottamiselle suoraan piirikorttimateriaalista. Kokeissa käytettiin kahta erilaista koemenetelmää. Panosliuotuskokeet suoritettiin kuningasvedessä, tiosulfaattiliuoksessa ja kuparikloridiliuoksessa. Lisäksi suoritettiin sähkökemiallisia kokeita, joissa tutkittiin kullan anodista liuotusta sähkövirralla natriumkloridiliuoksessa. Natriumkloridiliuotuskokeiden tulokset analysoitiin regressio-analyysin avulla Modde-faktorianalyysiohjelmistolla sekä sähkövirralla ajatulle liuotukselle että kemialliselle liuotukselle. Alaluvuissa esitellään koemenetelmät, -laitteisto, -materiaalit, -järjestelyt sekä liuosten analysointimenetelmät.

### 5.1 Koemenetelmät

Murskattujen piirikorttiromujen alkuainepitoisuudet selvitettiin totaaliliuotuksen ja Fire Assay -menetelmän avulla. Totaaliliuotuksessa piirikortit liuotettiin 90 °C:ssa kuningasveteen, minkä jälkeen pitoisuus mitattiin ICP-OES- ja ICP-MS -menetelmillä. ICP-OES -menetelmässä (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, induktiivinen plasma-atomiemissiospektrometria) muodostetaan plasmaa ajan mukaan muuttuvassa magneettikentässä. Plasmassa atomit ja ionit tuottavat sähkömagneettista säteilyä, joka on tyypillinen juuri tietylle alkuaineelle. ICP-MS -menetelmässä (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, induktiivinen plasma-atomimassaspektrometria) näyte ionisoidaan plasmalla, minkä jälkeen käytetään massaspektrometria erottelemaan alkuaineet. Ennen FAAS-tekniikan (Flame Atomic Absorption Spectrometry, liekki-atomiabsorptiospektrometria) ja gravimetrian käyttöä piirikorttiromut esikäsiteltiin Fire Assay -menetelmällä. FAAS-tekniikan käyttö on selitetty tarkemmin alaluvussa 5.2.

Liuotuskokeiden metallisaannot määritettiin seuraavasti. Kaikissa saantolaskuissa käytettiin samaa menetelmää, mutta menetelmän selityksen yksinkertaistamiseksi kerrotaan tässä saannon laskemisesta kullalle. Liuotuskokeiden aikana otettiin kokeesta



riippuen yksi tai useampi näyte, minkä jälkeen liuksesta mitattiin lopputilavuus. Oletettiin, että haihtumisnopeus liuksesta pysyi vakiona koko liotuksen ajan. Mikäli mittauspisteitä oli useita, laskettiin lineaarisen haihtumisen ja lisättyjen vesimäärien perusteella arviot liuksen tilavuudesta tietyllä näytteenottohetkellä. Myös liotusreaktorista poistettu liuosnäytemäärä otettiin huomioon. Näytteet analysoitiin atomiabsorptiospektrometrilla (AAS), josta saatiin analysoitavan metallin konsentraatio. Arviot liuksen tilavuudesta kullakin ajanhetkellä jaettiin vastaavien näytteiden konsentraatioilla, jolloin tulokseksi saatiin kullan määrä liuksessa tietyllä ajanhetkellä. Mittauksessa käytetyt romumäärät punnittiin ennen kokeen aloittamista ja kiintoaineanalyysien perusteella laskettiin kokeeseen kultaraaka-aineena syötettyjen piirikorttiromujen keskimääräiset alkuainepitoisuudet. Piirikorttiromun massat kerrottiin pitoisuuksilla, mistä saatiin arvio liuotukseen syötetystä kultamassasta. Saanto saatiin jakamalla mittauspisteen kullan massa liuksessa alkuperäisellä piirikorttiraaka-aineen kokonaiskultamassalla. Saannon laskemisessa käytetty laskukaava on esitetty yhtälössä (16).

$$Saanto = \frac{Liuostilavuus * näytteen konsentraatio}{Romun määrä * kultapitoisuus} * 100 \quad (16)$$

Redox-potentiaalia käytetään mittaamaan liuosten hapettavia olosuhteita (pelkistyneiden ja hapettuneiden liuososalajien suhde). Mitä suurempi redox-potentiaali liuksella on, sitä paremmin liuos toimii hapettimena. Potentiaalia ei pystytä tutkimaan objektiivisesti, minkä takia potentiaali on sidottu vetystandardiin (SHE), jonka arvo on asetettu 1 M pitoisuudella ja 100 kPa ilmanpaineessa arvoon 0 V yhtälön (17) mukaisesti. (Banhidi, 2007)



Redox-potentiaalin säädöllä pyrittiin tuottamaan liotusolosuhteet, joissa kullan liuottaminen piirikorttiromusta olisi mahdollisimman tehokasta. Koska kullan liukeneminen kemiallisissa liotuskokeissa oli heikkoa, tutkittiin myös sähkökemiallista liotusta. Sähkökemiallisissa kokeissa käytettiin galvanostaattista mittausta, jossa kennon

läpi kulkevaa virtaa pidettiin vakiona. Mittauksien anodina käytettiin titaanikehikkoon panostettua piirikorttiromua ja katodina lieriöksi taivutettua kuparilevyä.

## 5.2 Liuosten analysointi

Näytteiden analysoimiseen käytettiin atomiabsorptiospektrometrin (AAS) mallia Fisher Scientific iCE 3000 SERIES. Näyte syötettiin tislattuun veteen laimennettuna liuoksena AAS:iin, jossa liekkitekniikan (FAAS) avulla näytteen sisältämät yhdisteet atomisoituvat. AAS:ssa alkuaineilla on oma onttokatodilamppunsa, jota käytetään kunkin alkuaineen kohdalla liuoksen pitoisuuden mittaamiseen. Onttokatodilampun tuottama säteily absorboituu liekkiin syötettyyn liuokseen sitä enemmän mitä suurempi konsentraatio etsittyä alkuainetta liuoksessa on. Deuteriumlamppua käytetään korjaamaan taustakohinaa. Tulosten analysoinnissa käytettiin SOLAAR-ohjelmistoa.

Pitoisuuksien selvittämisen apuna AAS:iin ajettiin jokaisen alkuaineen kohdalla standardiliuokset 1 mg/l, 2 mg/l, 5 mg/l ja 10 mg/l paitsi sinkin kohdalla vain kolme viimeisintä. Standardit valmistettiin standardiliuoksista, jotka laimennettiin haluttuihin pitoisuuksiin samoissa liuoksissa kuin alkuperäiset standardiliuokset. Näytteissä ei saanut olla yhtään kiintoainetta, joten näytteet suodatettiin ja laimennettiin tislatulla vedellä 1/10 tai 1/50 pitoisuuksiin. Jokaisen näytteen analysoinnin välissä AAS:n näytteenottokapillaari puhdistettiin tislatulla vedellä. Näytteet on pyritty analysoimaan AAS:lla mahdollisimman nopeasti mittausten jälkeen – kuitenkin viimeistään saman päivän aikana, jotta kullan mahdollinen saostuminen (preg-robbing) voitaisiin minimoida eikä se ehtisi vähentää liuosten konsentraatiota.

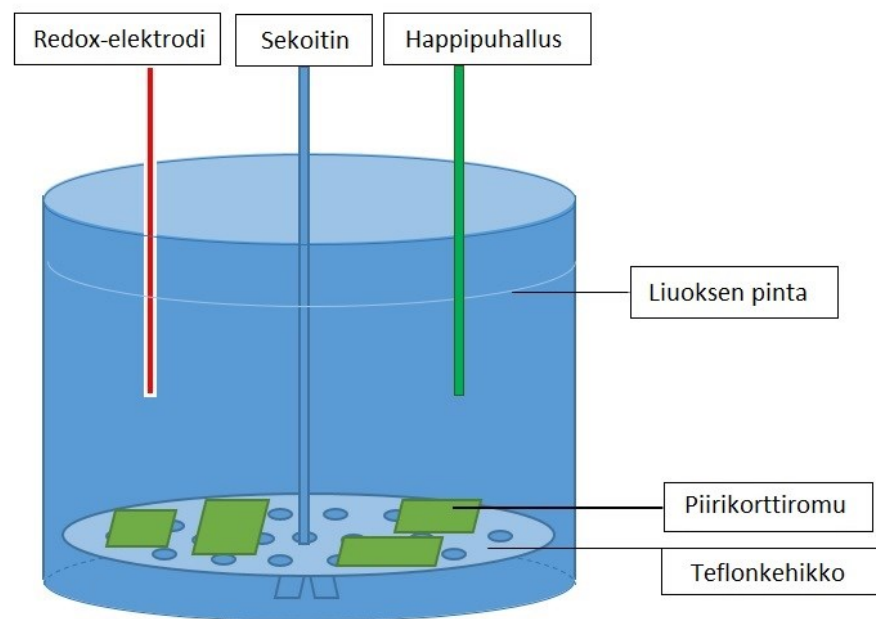
## 5.3 Koelaitteisto

Mittauksissa käytettiin kahta erilaista koelaitteistoa. Panosliuotuskokeissa tutkittiin kultan liukenemista ajan funktiona mittaamalla näytteiden pitoisuudet ja redox-potentiaali. Sähkökemiallisissa kokeissa tutkittiin liuotusta sähkövirran avulla, jolloin mitattiin työelektroodin potentiaalia referenssielektrodiin verrattuna ja mittauksista otettiin

näytteet liuotuksen lopussa sekä elektrolyysiliuoksesta että katodilta liuottamalla siihen saostunut kulta.

### 5.3.1 Panosliuotuskokeet

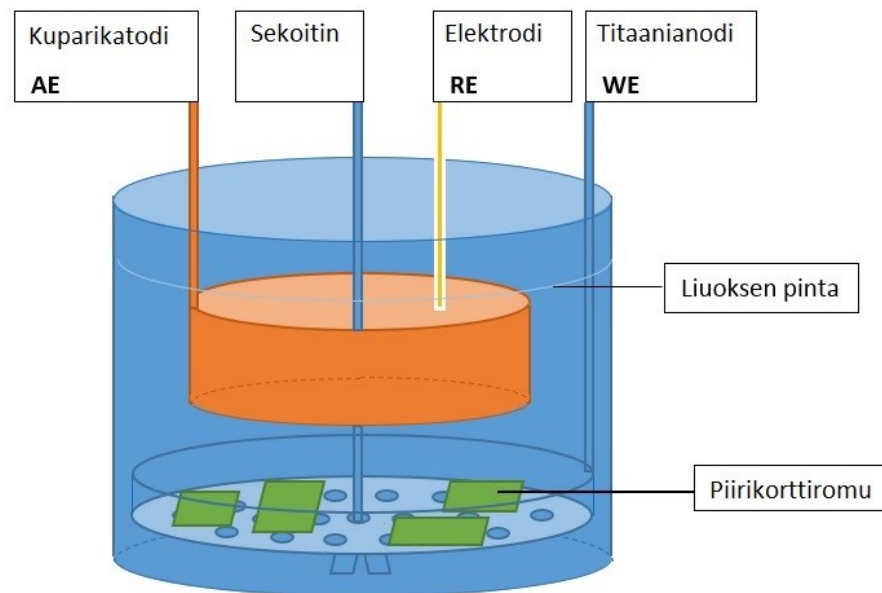
Panosliuotuskokeissa tutkittiin metallien liukenemista kuningasvesi-, tiosulfaatti- ja natriumkloridiliuotuksissa. Panosliuotuskokeet suoritettiin litran lasireaktorissa, jossa käytetty liuostilavuus oli 800 ml. Reaktorin pohjalle asetettiin teflonkehikko, sillä se kestää hyvin syövyttäviä olosuhteita. Teflonkehikon päälle asetettiin piirikorttiromut ja sen läpi pujotettiin sekoitin. Reaktorin kanteen kiinnitettiin KCl:llä täytetty E21M009 redox-elektrodi (vs. Ag/AgCl) ja happipuhallus, jotka upotettiin liuokseen. Loput reaktorin kannen rei'istä peitettiin kumitulpilla, jotta liuoksen haihtuminen olisi vähäistä. Koko koejärjestelmä suoritettiin vesihauteessa (LAUDA AQUAline AL 25), jotta liuoksen lämpötilaa voitiin säätää halutuksi. Liuotuskokeissa käytettyä koelaitteisto on havainnollistettu kuvassa 8.



**Kuva 8. Kullan panosliuotuskokeissa käytetty koelaitteisto. Kokeessa teflonkehikon päälle asetettuja piirikortteja liuotettiin panosreaktorissa. Reaktorin kanteen oli kiinnitetty redox-elektrodi, sekoitin sekä happipuhallus.**

### 5.3.2 Sähkökemialliset kokeet

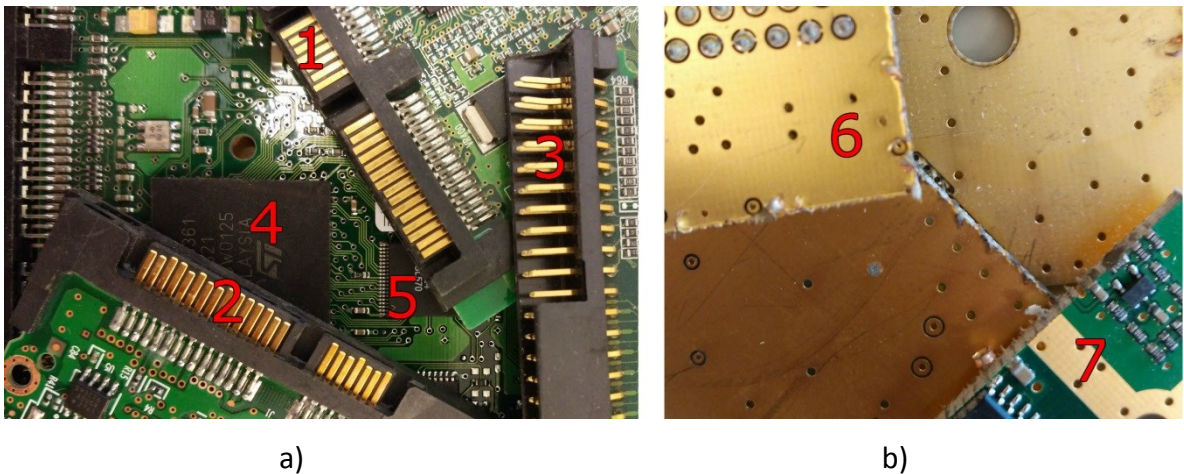
Sähkökemialliset kokeet suoritettiin natriumkloridiliuoksessa. Kokeet suoritettiin samanlaisessa lämpöhauteessa ja lasireaktorissa kuin panosliuotuskokeet. Happipuhallusta ei kuitenkaan käytetty, koska ajavana voimana käytettiin sähkövirtaa. Liuokseen laitettiin referenssielektrodi, joka mittasi työelektrodina olleen romupanoksen potentiaalia ajan funktiona. Kehikon materiaalina käytettiin titaania, sillä se kestää korroosiota ja johtaa hyvin sähköä, toimien anodina liuotuksen aikana. Liuotuksissa oli kokeesta riippuen käytössä 3,5 cm<sup>2</sup> levymainen platinakatodi tai lieriömäinen 201,2 cm<sup>2</sup> kuparikatodi. Platinakatodia käytettiin varhaisissa mittauksissa selvittämään liuenneen kuparin kertaluokka. Kuparikatodi otettiin käyttöön sen suuremman koon takia tarkempia mittauksia vaativien kokeiden kohdalla. Katodit tuettiin oikeaan syvyyteen kumikorkeilla niin, että koko katodin vaikuttava pinta-ala peittyi liuokseen. Potentiostaatin (GillAC) avulla voitiin mitata potentiaalin muutosta sekä säätää ulkoista virtaa eli pitää se säädetyssä vakioarvossa. Kokeen lopussa katodille saostunut kulta liuotettiin 80 °C:een 32 % kuningasveteen minuutin ajan. Kolmielektrodikennossa työelektrodina toimi titaanikehikko, apuelektrodina kuparikatodi ja referenssielektrodina Ag/AgCl-elektrodi. Koelaitteisto ja liitännät on esitetty kuvassa 9.



**Kuva 9. Sähkökemiallisissa testeissä käytetty koelaitteisto. Työelektrodina (WE) käytettiin titaanikehikkoa, apuelektrodina (AE) kuparikatodia ja referenssielektrodina (RE) Ag/AgCl-elektrodia.**

#### 5.4 Koemateriaalit

Kokeellisessa osuudessa tutkittiin kahta erilaista piirikorttiromua. Nämä piirikorttiromut ovat nähtävissä kuvassa 10. Piirikorttiromun toimitti Kuusakoski Recycling Oy. Ensimmäinen kokeissa käytetty piirikorttiromu on kohtalaisen kultapitoisuuden sisältävää materiaalia (mid-grade) ja toinen kultapinnoitettua piirikorttiromua (industrial PCB). Kultapinnoite on analyysien mukaan ohut, mutta sen pinnasta on helppo tarkastella visuaalisesti kullan liukenemista. Molempien piirikorttiromujen alkuainepitoisuudet analysoitiin jauhatuksen jälkeen sekä totaaliuutuksen jälkeisellä (ICP-MS/ICP-OES) että Gravimetrialla ja FAAS:lla. Arvometallien analyysitulokset piirikorttiromusta on esitetty taulukossa 13 ja muiden metallien analyysitulokset taulukossa 14.



**Kuva 10. Työssä käytettyjä piirikorttiromuja. Kuvassa a) on kohtalaisen kultapitoisuuden sisältävää piirikorttiromua (mid grade) ja b) on kultapinnoitettua piirikorttiromua (industrial PCB). Kuvassa a) merkityissä pisteissä 1, 2 sijaitsevat kellertävät pinnit ja pisteessä 3 olevat liittimet ovat kultapäällystettyjä. Kulta on useasti myös mikropiirien sisällä, jotka näkyvät kuvassa numeroilla 4 ja 5. Kuvassa b) on merkitty kultapinnoite pisteessä 6 ja piirikortin toisella puolella kultapinnoite pisteessä 7.**

**Taulukko 13. Piirikorttien arvometallien analysoidut alkuainepitoisuudet. Käytetyt lyhenteet: ICP-MS = Induktiivinen plasma-atomimassaspektrometria, ICP-OES = Induktiivinen plasma-atomiemissiospektrometria, FA = Fire Assay, G = Gravimetria ja AAS = Atomiabsorptiospektrometria.**

Piirikorttiromu	Au (ppm)	Ag (ppm)	Pd (ppm)
Keskitason piirikortti	152 <sub>ICP-MS</sub>	350 <sub>ICP-OES</sub>	-
Kultapinnoitettu piirikortti	79 <sub>ICP-MS</sub>	570 <sub>ICP-OES</sub>	-
Keskitason piirikortti	344/332 <sub>FA+G</sub>	1660 <sub>FA+G</sub>	314 <sub>FA+AAS</sub>
Kultapinnoitettu piirikortti	421/372 <sub>FA+G</sub>	245 <sub>FA+G</sub>	52 <sub>FA+AAS</sub>

**Taulukko 14. Piirikorttien metallipitoisuudet (analysoitu ICP-OES- ja ICP-MS -analyysitekniikoilla kokonaisliuotetusta näytteestä).**

Piirikorttiromu	/	Fe	Cu	Al	Ni	Pb	Zn	Sn
Alkuainepitoisuus (ppm)		ICP-OES						ICP-MS
Keskitason piirikortti		41000	237000	15200	4800	5470	38600	5001
Kultapinnoitettu piirikortti		37300	250000	49800	8830	30000	14600	11670

Tämän diplomityön kokeellisessa osassa keskitytään liuottamaan kultaa jauhamattomista piirikorteista eli piirikorttipaloista, sillä ne voidaan myydä eteenpäin liuotuksen jälkeenkin kuparisulatoille. Vertailevia kokeita suoritettiin myös jauhetulle piirikorttiromulle, sillä piirikorteista saatava saanto arvometallien kohdalla on jauhamisen jälkeen huomattavasti suurempi. Tämä johtuu siitä, että liuokseen kosketuksissa oleva metallipartikkelin pinta-ala kasvaa partikkelikoon pienetessä.

## 5.5 Koejärjestelyt

Diplomityössä tutkittiin arvometallien liukenemista piirikorteista erilaisilla liuoksilla monissa lämpötiloissa ja liuospitoisuuksissa. Tarkoituksena oli etsiä vaikuttavia ja rajoittavia tekijöitä kulan saannossa ja -nopeudessa.

Testattuja liuoksia olivat kuningasvesi, tiosulfaatti, glysiini, glutamiinihappo, natriumkloridi ja natriumkloridi sähkövirran avulla tehdyssä liuotuksessa. Muuttujina kokeissa toimivat liuoksesta riippuen lämpötila, aika, liuoksen pitoisuus, kuparipitoisuus ja virta. Muut tekijät kuten pH, sekoitusnopeus ja happipuhalluksen määrä pyrittiin pitämään vakiona, jotta tulokset olisivat liuoskohtaisesti vertailukelpoisia. Taulukossa 15 on listattu työssä käytetyt liuotusaineet ja -olosuhteet. Redox-elektrodina ja apuelektrodina käytettiin kaikissa kokeissa KCl:llä täytettyä E21M009 redox-anturia (vs. Ag/AgCl).

**Taulukko 15. Lista työn kokeellisessa osuudessa käytetyistä liuosaineista ja -olosuhteista.**

Liuosaine	Pitoisuus	Lämpötila (°C)	Aika (min)	Happipuhallus (l/min)	Virta (mA)
Kuningasvesi	30 %	70	300	2	-
Tiosulfaatti	Ammoniumtiosulfaatti 0,2 M, Cu <sup>2+</sup> 0,05 M, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,07 M	80	180	2	-
Glysiini & Glutamiini-	Glysiini 1 M tai Glutamiinihappo 1 M	50	300	-	-
happo	1 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				
NaCl	NaCl 3 M Cu <sup>2+</sup> 0,01 M; 0,31 M tai 10 M	60, 75 & 90	180	2	-
NaCl	NaCl 1 M ja 2 M	25 & 50	30 & 60	-	30 & 60
elektrolyysillä					

#### 5.5.1 Kuningasvesiliuotus

Kokeellisessa osassa käytetty kuningasvesi oli veteen sekoitettua suolahappoa ja typpihappoa ainemääräsuhteessa HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1 niin, että sen kokonaisvahvuus oli 30 til-%. Litran mittapulloon mitattiin 240 ml 37 % suolahappoa (VWR AnalaR Normapur) ja 61 ml 65 % typpihappoa (EMD Millipore Corporation). Sekoituksen jälkeen reaktoriin mitattiin 800 ml 30 % kuningasvettä, ja liuos lämmitettiin vesihauteessa 70 °C lämpötilaan.

Raaka-aineena käytetty piirikorttiromu jauhettiin <1 mm partikkelikokoon, jotta siinä olisi mahdollisimman paljon vaikuttavaa kosketuspinta-alaa liuoksen kanssa. 50,29 g jauhettua keskitason piirikorttiromua annettiin olla reaktorissa 2 l/min happipuhalluksen kanssa 300 rpm sekoituksessa 5 tuntia 70 °C lämpötilassa. Näytteet otettiin 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min ja 300 min kohdilla, ja näytteistä analysoitiin AAS:lla kultapitoisuudet. Näytteidenoton ohessa liuoksesta mitattiin redox-potentiaali (vs. Ag/AgCl). Osan liuoksesta oletettiin haihtuvan, vaikka reaktorin päällä oli kansi. Liuokseen lisättiin 5 h aikana tasaisesti 300 ml vettä tasapainottamaan haihtumista sekä näytteidenottoa.

#### 5.5.2 Tiosulfaattiliuotus

Kullan liukenemista tiosulfaattiin tutkittiin liuoksessa, johon mitattiin 0,2 M ammoniumtiosulfaattia (99 % Alfa Aesar), 0,05 M kuparikloridia ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (VWR UN 2802) ja 0,07 M natriumsulfaattia (VWR). Aineet lisättiin edellä mainitussa järjestyksessä. Liuokseen lisättiin 14,82 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (VWR), jolla saatiin nostettua pH > 9. Liuos lämmitettiin 50 °C lämpötilaan.

Liuokseen laitettiin 50,62 g keskitason piirikortteja jauhettuna <1 mm partikkelikokoon. Liuoksesta otettiin näytteet 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min ja 180 min kohdilla, jolloin myös redox-potentiaali (vs. Ag/AgCl) mitattiin liuoksesta. 50 °C lämpötilassa liuoksen haihtuvuus oletettiin vähäiseksi, minkä takia reaktoriin ei lisätty ylimääräistä vettä.

#### 5.5.3 Glysiini- ja glutamiinihappoliuotus

Glysiiniä on alettu tutkia vaihtoehtoisena liuotusaineena syanidille. Kirjallisuudesta huomattiin, että jotta liuotusnopeus on korkea, täytyy liuoksessa olla glysiinin lisäksi kuparia ja vetyperoksidia. Lisäksi sen pH tulee olla > 10 ja järkevän liuotusnopeuden aikaansaamiseksi mielellään > 11. (Oraby & Eksteen, 2015) Käytetyssä liuoksessa oli 1 M glysiinia (VWR) tai 1 M glutamiinihappoa (VWR), 0,31 g/l  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  VWR UN 2802), 1 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  ja pH säädettiin NaOH:lla (VWR Tamro) yli 10:een. Kupari saostui kuitenkin



liuoksista pois. Liuosaineiden sekoittamisjärjestystä vaihdettiin käyden läpi kaikki mahdolliset sekoitusjärjestykset. Sekoitusjärjestystä tutkittiin yhtenä vaikuttavana tekijänä kuparin saostumiseen.

Glysiinillä tehtiin yksi liuotuskoe, jossa tarkasteltiin saostuuko kupari. Tämän liuos tehtiin mittaamalla 675 ml 1 M NaOH:a, johon lisättiin 0,16 M  $\text{Cu}^{2+}$ , 1 M glysiiniä, 1 til-%  $\text{H}_2\text{O}_2$ , minkä jälkeen liuos tasattiin litraan 1 M NaOH:lla. Liuoksen pH oli tällöin 9,23. Reaktoriin punnittiin 25,1 g korkeakultaisia ja 24,9 g kultapinnoitettuja piirikorttiromupaloja. 3 h liuotuksen aikana sekoitusnopeus oli 200 rpm ja lämpötila 50 °C. Näytteitä otettiin 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min, 180 min, 240 min ja 300 min kohdilla liuotuksen aloituksesta, jolloin liuoksesta mitattiin myös redox-potentiaali (Vs. Ag/AgCl).

#### 5.5.4 Kuparikloridiliuotus

Kloridiliuotusta tutkittiin liuoksella, joka sisälsi NaCl (VWR) ja  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ionivaihdettuun veteen sekoitettiin 0,01 g/l (0,00016 M), 0,31 g/l (0,0049 M) tai 10 g/l (0,157 M)  $\text{Cu}^{2+}$ :aa, minkä lisäksi kloridipitoisuus tasattiin 3 M asti NaCl:lla ja pH pidettiin < 1:ssä lisäämällä liuokseen 6 til-% HCl. Piirikorttiromuna käytettiin mittauksissa 25 g keskitason piirikortteja sekä 25 g kultapinnoitettua piirikortteja. Piirikorttipalat oli leikattu 30x30 mm paloihin.

Kokeet ajettiin 60 °C, 75 °C ja 90 °C lämpötiloissa, joissa sekoitusnopeus oli 200 rpm ja happipuhallus 2 l/min. Näytteet otettiin 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min ja 180 min välein, jolloin mitattiin samalla liuoksen redox-potentiaalit (vs. Ag/AgCl). Liuoksen haihtumista kompensoitiin lisäämällä reaktoriin tislattua vettä noin tunnin välein 10-30 ml kerrallaan riippuen kokeen asetetusta lämpötilasta. Lisäksi näytteenoton jälkeen liuoksesta poistetun määrän verran vettä lisättiin takaisin liuokseen.

#### 5.5.5 Sähkökemiallinen liuotus kloridiliuoksessa

Työssä tutkittiin myös NaCl:n vaikutusta kullan liuotukseen sähkövirralla. Anodina toimi titaanikehikko, jonka päälle piirikorttipalat asetettiin. Piirikorttina käytettiin sekä keskitason että kultapäällystettyä piirikorttiromua. Katodille asetettiin vain 2 palaa molemmista piirikorteista, jotta niiden kontakti katodiin voitiin maksimoida. Kummankin

romun määrät vaihtelivat pääosin 6-10g välillä, joten yhteensä romua mittauksissa oli 12-20 g. Katodina toimi 201,2 cm<sup>2</sup> kuparilieriö. Kokeen muuttujat on esitetty taulukossa 16, jossa Modde-ohjelmiston faktorianalyysi sisälsi myös toistettuja keskipisteen kokeita, joissa parametreinä käytettiin prosessimuuttujien arvojen keskiarvoja.

**Taulukko 16. Sähkökemiallisen koesarjan muuttujat. Koesarjan varsinaisista muuttujista muodostettiin matriisi, jonka mukaan kullan liukeneminen jokaisessa muuttujayhdistelmässä mitattiin. Faktorianalyysi sisälsi myös keskipistekokeita, joissa parametreinä käytettiin prosessimuuttujien arvojen keskiarvoja.**

	Kloridipitoisuus (M)	Lämpötila (°C)	Aika (h)	Virta (mA)
Varsinaiset muuttujat	1	25	0,5	30
	2	50	1	60
Keskipisteen muuttujat	1,5	37,5	0,75	45

Tämän lisäksi ajettiin kaksi koetta, joissa testattiin happamien olosuhteiden sekä pitkän passiivisen liuotusajan vaikutusta kullan liukenemiseen. Ensimmäinen koe suoritettiin 3 M NaCl-liuoksessa 1 h ajan 75 °C lämpötilassa 100 mA virralla. Toinen koe aloitettiin samoin, mutta liuokseen lisättiin 5 ml suolahappoa, joka laski liuoksen pH:n noin 8:sta -0,5:een. Liuotus suoritettiin ensimmäistä koetta vastaavalla tavalla sähkövirrassa tunnin ajan, minkä jälkeen siitä otettiin näyte ja katodi analysoitiin. Piirikortit jätettiin kuitenkin liukenemaan liuokseen huoneenlämpöön 67 h ajaksi ilman sähkövirtaa. Katodina näissä liuotuksissa käytettiin platinaa. Kokeen järjestelyt on esitetty taulukossa 17.

**Taulukko 17. HCl:n ja liuotusajan vaikutus kullan liukenemiseen. Liuotus liuos 2:lla tehtiin ensimmäisessä vaiheessa vastaavasti kuin liuos 1:lla, mutta liuos 2:een oli lisätty 5 ml suolahappoa. Toisessa vaiheessa (liuos 2) kultapitoinen romu jätettiin 67 tunniksi liukenemaan huoneenlämpöön ilman sähkövirtaa.**

Liuos (#)	Kloridipitoisuus (M)	HCl (ml)	Lämpötila (°C)	Aika (h)	Virta (mA)
1	3	0	75	1	100
2	3	5	75	1	100
2	3	5	25	67	0

Mittauksen jälkeen kuparikatodi otettiin liuoksesta ja asetettiin valmiiksi 80 °C lämpötilaan lämmitettyyn 32 % kuningasveteen, jossa sen annettiin liueta minuutin verran. Sekä kuningasvedestä että jäljelle jääneestä NaCl-liuoksesta otettiin näytteet, joista analysoitiin AAS:lla kulta, hopea, palladium ja sinkki. Pitoisuusanalyysit sekä jäljelle jääneestä liuoksesta että kuningasvedellä liuotetusta katodista otettiin kullan ja muiden metallien liukenemisen määrittämiseksi.

## 6 TULOKSET JA TULOSTEN KÄSITTELY

Tässä luvussa esitellään työn kokeellisen osuuden tulokset, jotka saatiin erilaisista liuotusmenetelmistä. Jokainen liuotusaine on eroteltu väliotsikoin, joiden alla kerrotaan tarkemmin, miten näiden liuotusaineiden käyttö vaikutti kullan ja muiden alkuaineiden saantoon. Saannot perustuvat Labtiumin analyysien perusteella saatuihin kiintoaineiden alkuainepitoisuuksiin ja AAS:lla itse mitattuihin liuoskonsentraation analyysituloksiin. Saantoon on vaikuttanut lisäksi myös liuoksen tilavuus, joka on arvioitu alku- ja lopputilavuuden lisäksi liuoksen lineaarisesta haihtumisesta.

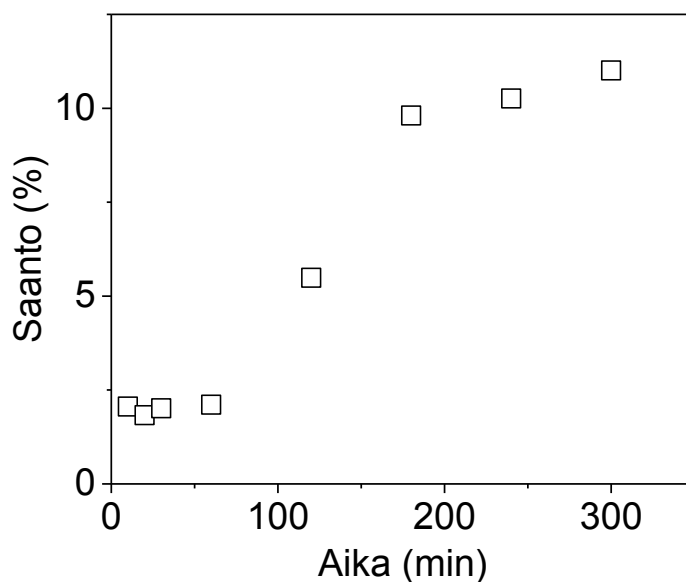
Liuotusaineiden tulosten ohessa käydään läpi myös tulosten käsittely, jossa eri liuotusmenetelmien tulokset ja tulosten tulkinta käydään tarkemmin läpi. Liuotusmenetelmien tehokkuutta verrataan toisiinsa, minkä lisäksi esitetään Modde-ohjelmalla rakennetut mallit ja niiden tulkinnat NaCl-mittauksista.

### 6.1 Kuningasvesiliuotus

Piirikorttijauheen kuningasvesiliuotuksen aikana analysoidut kultakonsentraatiot, redox-potentiaalit ja kultasaannot on esitetty taulukossa 18 liuotusajan funktiona. Kullan saanto kuningasvesiliuoksesta on esitetty ajan funktiona lisäksi kuvassa 11. Kullan saanto kasvaa ajan myötä ja näyttää kuvan 11 mukaan tasoittuvan 180 minuutin jälkeen. 10-60 minuutin kohdalla epäjalommat metallit liukenevat, jolloin kultan saanto on pientä. Alkuperäiset kuningasvesiliuotuksen tulokset ja liuotusparametrit on esitetty liitteessä A.

**Taulukko 18. Piirikorttijauheen kuningasvesiliuotuksen redox-potentiaalit, mitatut kultakonsentraatiot ja lasketut kultasaannot eri ajanhetkillä.**

Aika (min)	Redox (V) (vs. Ag/AgCl)	Au-konsentraatio (mg/l)	Au-saanto (%)
0	0,793	-	-
10	0,785	0,44	2,1
20	0,778	0,39	1,8
30	0,765	0,43	2,0
60	0,758	0,45	2,1
120	0,74	1,14	5,5
180	0,728	2,04	9,8
240	0,737	2,13	10,3
300	0,736	2,14	11,0



**Kuva 11. Kullan saanto 70 °C lämpötilassa 30 til-% kuningasvedessä 5 h mittauksen aikana piirikorttijauheesta.**

Kuningasvesi liuottaa tehokkaasti useita metalleita, jolloin epäjalommat metallit liukenevat ensin. Kuvan 11 kuvaaja näyttää muodoltaan loogiselta, sillä mittauksen alussa 10-60 minuutin kohdalla epäjalommat metallit liukenevat, jolloin kulta pysyy vielä

piirikorteissa. Oletettavasti 120 minuutin kohdalla alkava saannon nousu johtuu siitä, että epäjalommat metallit ovat liuenneet, mikä antaa kuningasvedelle mahdollisuuden myös jalomman kullan liuotukselle. Aikavälillä 180-300 min kullan liukeneminen näyttää taantuvan, mikä voi johtua siitä, että reagenssit kuluvat liuoksesta, esimerkiksi hapetin loppuu.

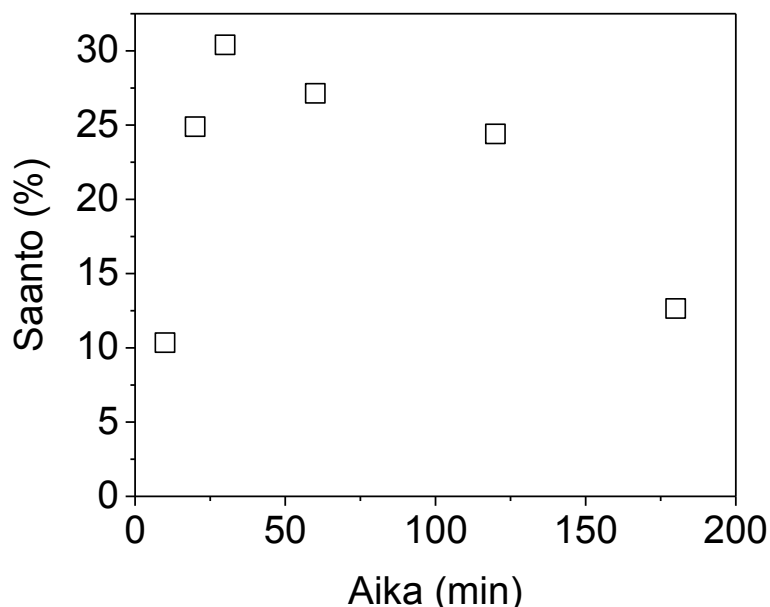
Liuoksen redox-potentiaali pysyy suhteellisen tasaisena koko mittauksen ajan, mutta laskee tasaisesti, mikä tarkoittaa hapetinta kuluttavaa reaktiota. Panoksen kultamäärään verrattuna kloridi-ioneja oli moolisuhteessa 73ertainen määrä ja nitraatti-ioneja 13ertainen määrä. Lisäksi redox-potentiaaliin vaikuttavat piirikortista liuenneet muut redox-parit kuten rauta- ja kupari-ionien pelkistyneet ja hapettuneet muodot. Kullan kokonaissaanto liuokseen oli verrattain alhainen (11 %), mikä voi johtua kuningasveden alhaisesta pitoisuudesta, hapetuksen vähäisyydestä, kullan saostumisesta kiinto-aineeseen tai analyysivirheestä (AAS analyysissä tai arvioidussa kiintoaineen kultapitoisuudessa). Kuitenkin liuoksen redox-potentiaali on tasolla, jolla kulta saadaan liukenemaan. Suuremman saannon takaamiseksi pitoisuutta voidaan kasvattaa 30 %:sta, minkä lisäksi lämpötilaa voidaan nostaa 70 °C:sta (Sheng & Etsell, 2007).

## 6.2 Tiosulfaattiliuotus

Piirikorttijauheen tiosulfaattiliuotuksessa saadut redox-potentiaalit, kultakonsentraatiot ja lasketut kultasaannot voidaan nähdä taulukossa 19. Saannot on havainnollistettu ajan funktiona kuvassa 12. Alkuperäiset tiosulfaattiliuotuksen tulokset ja liuotusparametrit on esitetty liitteessä A.

**Taulukko 19. Piirikorttijauheen tiosulfaattiliuotuksen redox-potentiaalit, mitatut kultakonsentraatiot ja lasketut kultasaannot eri ajanhetkillä.**

Aika (h)	Redox (V) (vs. Ag/AgCl)	Au-konsentraatio (mg/l)	Au-saanto (%)
0	0,035		
10	0,014	4,44	10,4
20	0,023	5,44	24,9
30	0,036	6,83	30,4
60	0,037	6,45	27,1
120	0,21	6,46	24,4
180	0,15	3,80	12,7



**Kuva 12.** Kullan saanto tiosulfaattiliuotuksesta 3 h mittauksen aikana piirikorttijauheesta. Liuoksessa oli 0,2 M ammoniumtiosulfaattia, 0,05 M kuparikloridia ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 0,07 M natriumsulfaattia ja 14,82 g  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Liuoskokeet suoritettiin 50 °C lämpötilassa.

Kuvasta 12 huomataan, että kullan saanto piirikorttijauheen tiosulfaattiliuotuksen aikana nousee nopeasti reaktion alussa, saavuttaa maksimiarvonsa, kun koetta on ajettu 30 minuuttia, minkä jälkeen saanto alkaa tasaisesti laskea. Saannon laskun syynä saattaa olla tiosulfaatin ominaisuus hajota kemiallisesti liuotuksen aikana, jolloin kulta ei enää pysy liuoksessa kompleksina vaan saostuu takaisin. Taulukosta 19 huomataan, että liuoksen redox-potentiaali kasvaa 60 min ja 120 min välillä arvosta 0,037 arvoon 0,21 V (vs. Ag/AgCl). Tämän jälkeen redox-potentiaali laskee arvoon 0,15 V (vs. Ag/AgCl). Redox-potentiaalin arvoon vaikuttavat liuoksessa olevien ja siihen liuenneiden hapettimien ja pelkistyneiden komponenttien konsentraatiot, eikä se suoraan kerro tiosulfaatin hajoamisen tilasta.

### 6.3 Glysiini- ja glutamiinihappoliuotus

Glysiinillä tehtiin yksi mittaussarja piirikorttiromupaloille, jonka redox-potentiaalin arvot ovat nähtävissä taulukosta 20. Kuuden tunnin liuotuskokeessa kuparimäärä mitattiin AAS:lla kokeen lopussa, jolloin sen arvoksi saatiin -0,005 mg/l, kun se liuosta valmistettaessa oli 0,31 g/l  $\text{Cu}^{2+}$ . Kullan liuotus glysiinillä vaatii hapetukseen hapettimen ( $\text{Cu}^{2+}$ ), kuten kappaleessa 3.7 todettiin. Liuoksia tehdessä kupari kuitenkin saostui pois liuoksista, minkä lisäksi redox-potentiaali oli hyvin matala ja liuos oli pelkistävä (vs. Ag/AgCl) (Taulukko 20). Redox-potentiaalin negatiivinen arvo sekä kuparin puute johti siihen ettei liuoksella voitu liuottaa kultaa piirikorttiromusta. Redox-potentiaali laski tasaisesti liuoksen alusta -0,270 V:sta -0,399 V:iin (vs. Ag/AgCl), mikä viittaa kuparin konsentraation pienenemiseen liuoksessa. Liuokseen lisätty vetyperoksidi on voinut myös kulua pois hapettaessaan orgaanisia kemikaaleja.

**Taulukko 20. Piirikorttiromun liuotustesti glysiinillä. Redox-potentiaali oli jatkuvasti matala, jolloin kultaa ei saatu liuotettua.**

Aika (min)	Redox (V) (Vs. Ag/AgCl)
0	-0,270
10	-0,327
20	-0,331
30	-0,335
60	-0,357
120	-0,376
180	-0,378
240	-0,393
300	-0,399

Vetyperoksidin havaittiin silmämääräisesti reagoivan kuparin kanssa, minkä takia liuoksia tehtiin myös ilman vetyperoksidia. pH:n nostaminen > 9 aiheutti tästä huolimatta kuparin saostumisen. Liuoksen valmistukselle ei tämän diplomityön puitteissa löydetty sellaista reagenssien lisäysjärjestystä, jolla kupari olisi pysynyt liuoksessa.

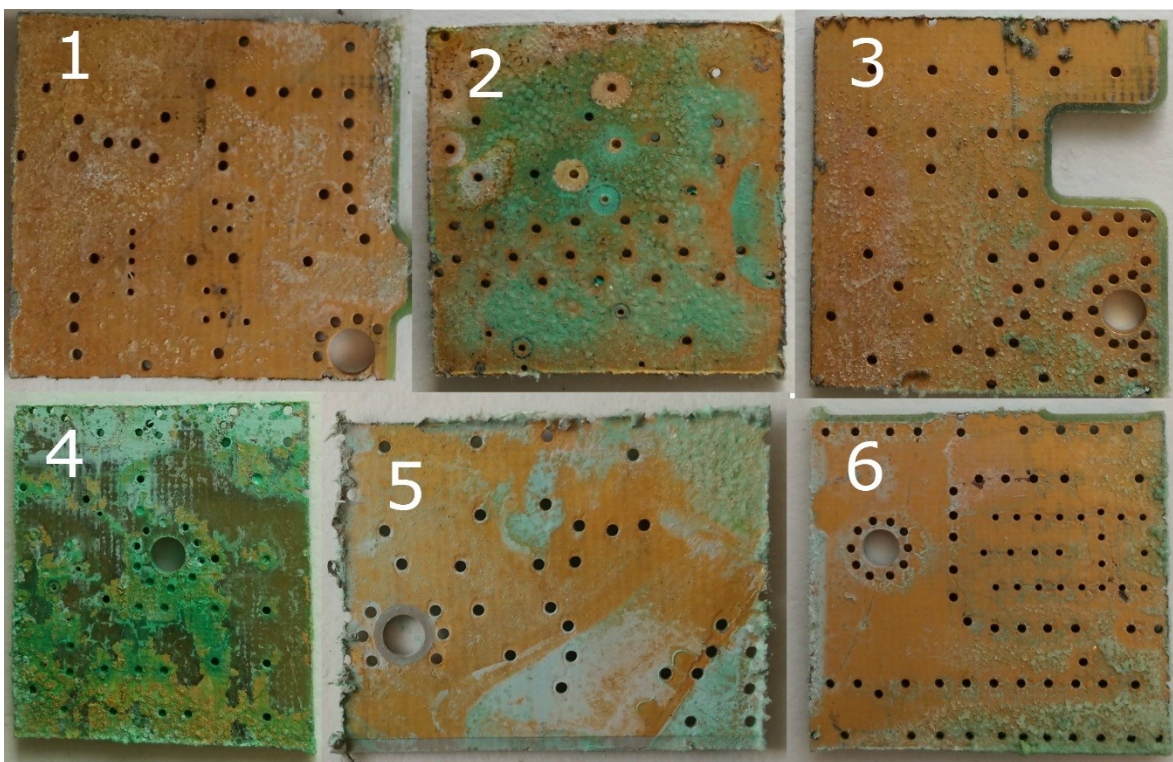


#### 6.4 Kuparikloridiliuotus

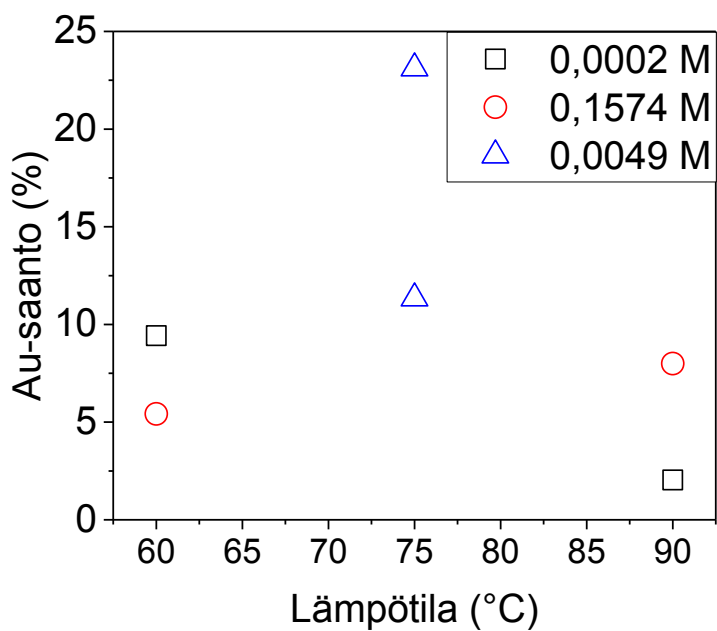
Kullan  $\text{CuCl}_2$ -liuotuksen tulokset piirikorttipalaromulle ovat nähtävillä taulukossa 21. Liuosanalyysin perusteella  $\text{CuCl}_2$ -liuotuksen paras kultasaanto saatiin olosuhteissa: 0,005 M  $\text{Cu}^{2+}$ , 3 M NaCl ja 75 °C, jolloin saannoksi saatiin 11,3-23,1 %. Liuotuksen jälkeen näytteistä otettiin kuvat (Kuva 13), joiden perusteella paras kullan liukeneminen saatiin kuitenkin  $[\text{Cu}^{2+}] = 0,157 \text{ M}$  90 °C lämpötilassa. Vaikka tässä mittauksessa kulta irtosi piirikortin pinnalta, ei se kuitenkaan siirtynyt liuokseen vaan jäi irtonaiseksi kalvoksi piirikortin pinnalle. Tällöin ilmiö olisi, että kulta liukenisi piirikortista, mutta saostuisi heti irtonaiseksi kerrokseksi piirikorttien päälle preg-robbing -tyyppisen ilmiön takia. Kultakerroksessa saattoi olla myös huokosia, joiden kautta kullan alla oleva kuparikerros liukeni ja kulta irtosi. Kuten kuvasta 14 voidaan havaita, paras kultasaanto AAS-liuosanalyysin perusteella saatiin 0,005 M  $\text{Cu}^{2+}$  -pitoisuudella 75 °C lämpötilassa. Modde-ohjelmalla tehtiin analyysi liuenneen kullan pitoisuuksiin vaikuttavista muuttujien yksittäis- ja yhteisvaikutuksista (Kuva 15). Virhemarginaalit ovat kuitenkin huomattavasti suuremmat kuin varsinaiset vaikutukset, joten muuttujien ( $[\text{Cu}^{2+}]$ , T) vaikutusta ei voitu analysoida. Alkuperäiset kuparikloridiliuotuksen tulokset ja liuotusparametrit on esitetty liitteessä B.

**Taulukko 21. Piirikorttipalaromun  $\text{CuCl}_2$ -liuoksen kultamäärät liuoksessa ja lopulliset saannot liuokseen. Liennut Au on analysoitu AAS:lla ja jäännös-Au eli liuottamatta jäänyt kulta on arvioitu laskennallisesti romun ja liuoksen määrästä.**

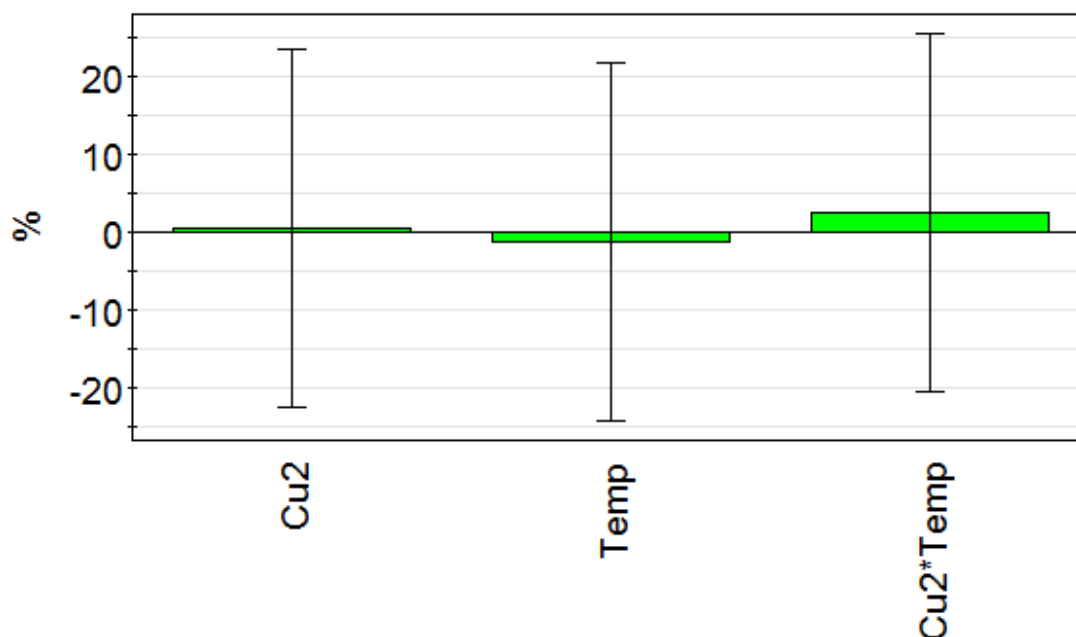
#	$\text{Cu}^{2+}$ (M)	Lämpötila (°C)	Liennut Au (mg/l)	Jäännös-Au (mg/l)	Saanto (%)
1	0,00016	60	2,13	15,72	9,4
2	0,15736	60	1,17	16,46	5,4
3	0,00016	90	0,46	17,12	2,0
4	0,15736	90	2,26	16,35	8,0
5	0,00488	75	2,51	15,70	11,3
6	0,00488	75	6,09	13,03	23,1



Kuva 13. 3 h  $\text{CuCl}_2$ -liuotuksen jälkeiset piirikorttipalat. Numeroinnit vastaavat taulukon 21 numeroita. Kuvasta huomataan, että visuaalisesti eniten kultaa on liennut liuotuskokeessa numero 4 eli 0,157 M  $\text{Cu}^{2+}$  90 °C lämpötilassa. Piirikorteilla oleva vihreä väri tulee kuparista sekä piirikorttimuovista.



Kuva 14. Piirikorttipalaromun  $\text{CuCl}_2$ -liuotuksen kultasaannot lämpötilan funktiona. Kuvaan on merkitty  $\text{Cu}^{2+}$ -pitoisuuden vaikutus värikoodein.



N=6  
DF=2

R<sup>2</sup>=0,121  
Q<sup>2</sup>=-29,448

R<sup>2</sup> Adj.=-1,198  
RSD=10,75

Conf. lev.=0,95

MODDE 8 - 13.5.2016 12:09:42

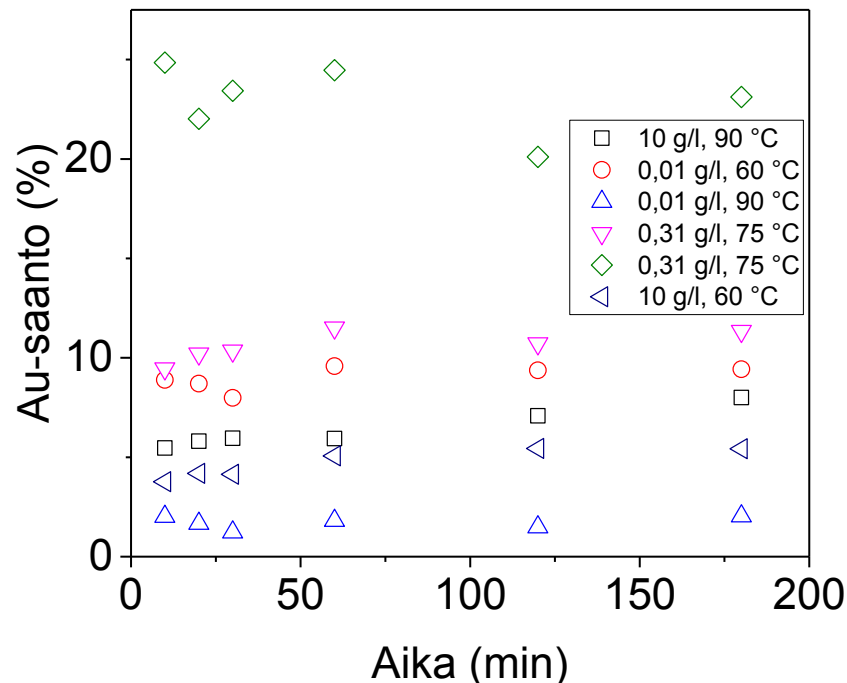
**Kuva 15. Liuenneen kullan saantoon vaikuttavien muuttujien yksittäis- ja yhteisvaikutukset. Cu2 tarkoittaa Cu<sup>2+</sup>-pitoisuutta, Temp lämpötilaa ja Cu2\*Temp Cu<sup>2+</sup>-pitoisuuden ja lämpötilan yhteisvaikutusta. Virhemarginaalit ovat huomattavasti suuremmat kuin varsinaiset vaikutukset, joten vaikuttavia muuttujia ei voida luotettavasti analysoida.**

CuCl<sub>2</sub>-liuotuksissa mitattiin kultapitoisuuden lisäksi myös hopea-, rauta- ja kuparipitoisuuksia. Liuoksesta 10 g/l Cu<sup>2+</sup> 60 °C lämpötilassa saatiin mitattua vain kultapitoisuus analysointivirheen takia. Kultasaannot eri liuosolosuhteissa ajan funktiona on esitetty kuvassa 16, jossa suurimmat saannot saatiin 0,31 g/l (0,0049 M) Cu<sup>2+</sup>-pitoisuudella 75 °C lämpötilassa. Kuvasta nähdään, että kullan pitoisuus liuoksessa pysyy kaikissa kokeissa lähes samalla tasolla, eikä suurta pitoisuuden nousua ole nähtävissä ajan funktiona.

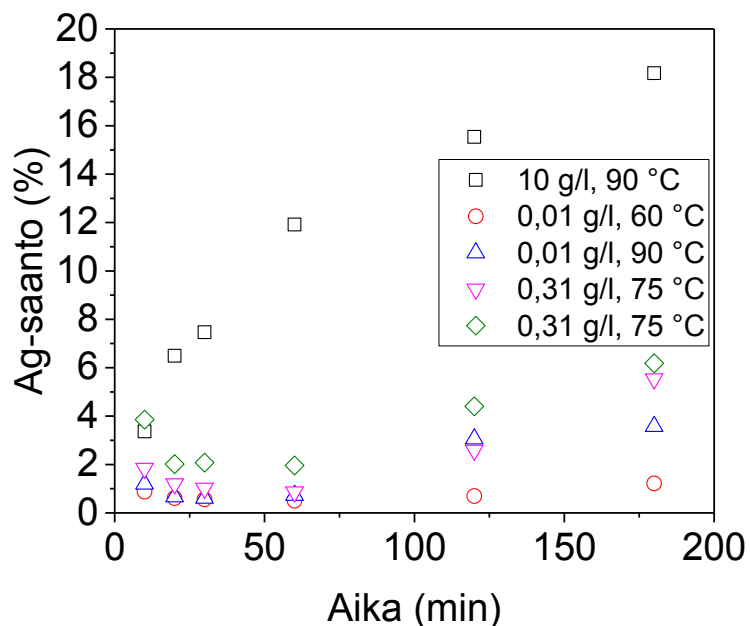
Vastaavasti hopeasaannot on esitettyä ajan funktiona kuvassa 17, jossa suurin saanto saatiin 10 g/l (0,157 M) Cu<sup>2+</sup>-pitoisuudella 90 °C lämpötilassa. Kuvasta nähdään, että lähes kaikissa kokeissa hopeapitoisuus liuoksessa nousi ajan funktiona, eikä maksimihopeapitoisuutta saavutettu kolmessa tunnissa.

Rautasaannot on esitettyä ajan funktiona kuvassa 18, jossa raudan saanto vähenee ajan edetessä. Kuperisaannot on esitettyä ajan funktiona kuvassa 19, jossa suurin saanto kuparille saatiin 10 g/l  $\text{Cu}^{2+}$ -pitoisuudella 90 °C lämpötilassa. Tulos vastaa hyvin kuvan 13 visuaalista tarkastelua liuotuksen jälkeisistä piirikorttipaloista, jossa kyseisellä pitoisuudella kupari on selkeästi lähtenyt piirikortin pinnasta.

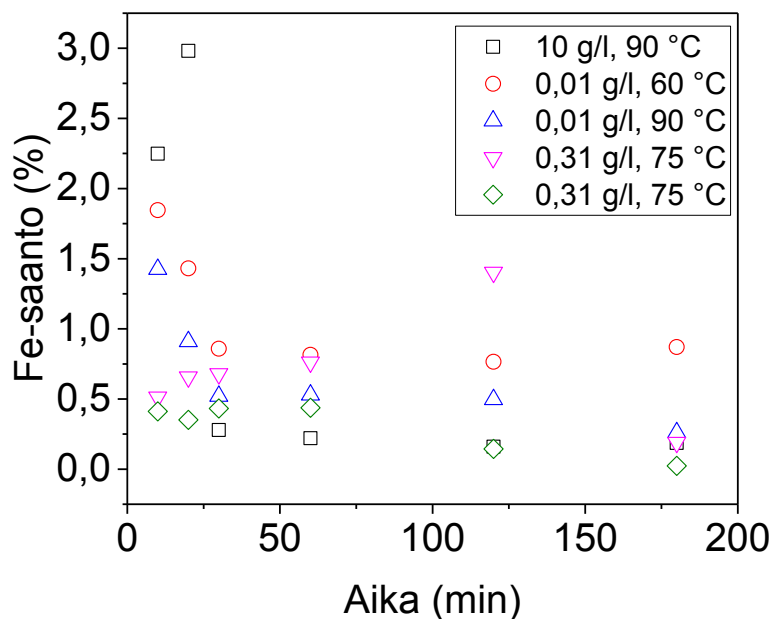
Kuvassa 20 on havainnollistettu redox-potentiaalin arvoja ajan funktiona kuparikloridimittauksessa. Potentiaalin arvo mitattiin ennen liuotuksen aloitusta ja näytteenottohetkillä. Potentiaalit laskevat liuotuksen aloituksen jälkeen, mutta nousevat hieman mitä pidempään liuotus kestää.



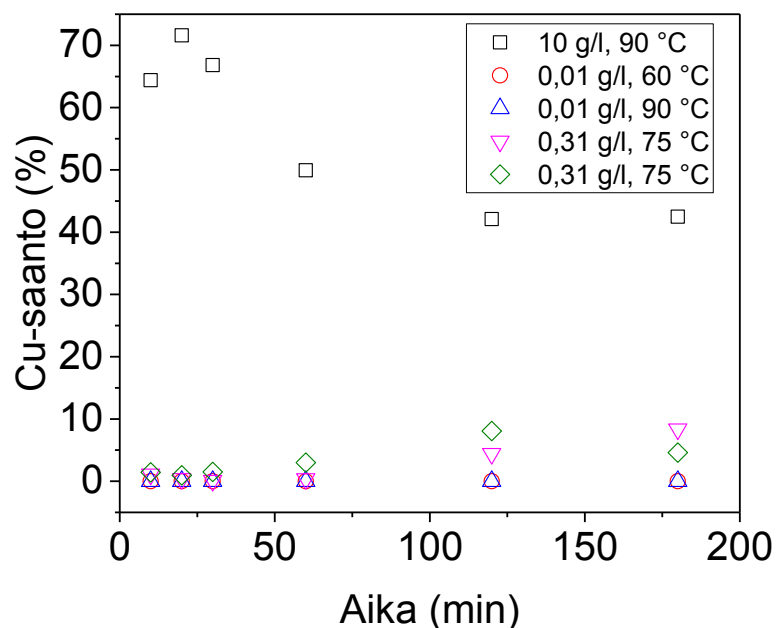
**Kuva 16. Piirikorttipalaromun  $\text{CuCl}_2$ -liuotuksen kultasaannot liuokseen ajan funktiona eri kuparipitoisuuksilla (0,01-10 g/l) ja lämpötiloissa (60-90 °C). Liuos pH = 0,75-1,3 ja sekoittimen kierrosnopeus 200 rpm. Tarkemmat liuotusolosuhteet ja saadut pitoisuudet löytyvät liitteestä B.**



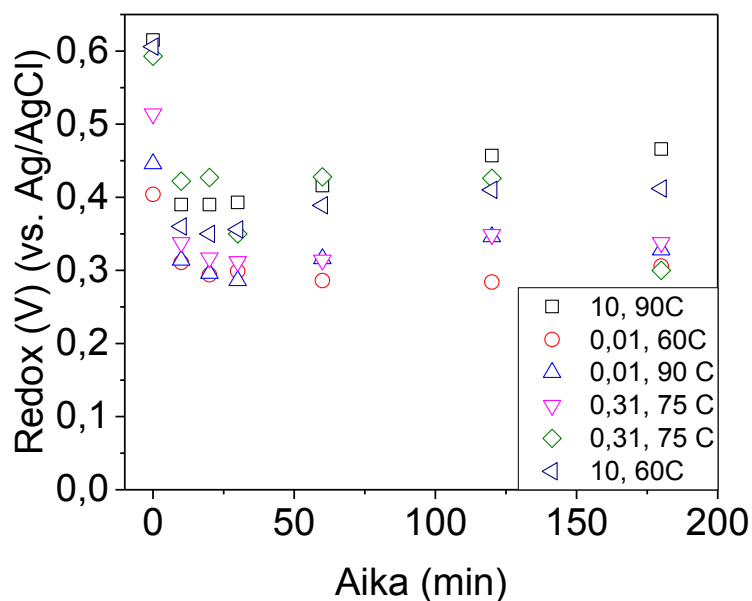
Kuva 17. Piirikorttipalaromun  $\text{CuCl}_2$ -liuotuksen hopeasaannot liuokseen ajan funktiona eri kuparipitoisuuksilla (0,01-10 g/l) ja lämpötiloissa (60-90 °C). Liuos pH = 0,75-1,3 ja sekoittimen kierrosnopeus 200 rpm. Tarkemmat liuotusolosuhteet ja saadut pitoisuudet löytyvät liitteestä B.



Kuva 18. Piirikorttipalaromun  $\text{CuCl}_2$ -liuotuksen rautasaannot liuokseen ajan funktiona eri kuparipitoisuuksilla (0,01-10 g/l) ja lämpötiloissa (60-90 °C). Liuos pH = 0,75-1,3 ja sekoittimen kierrosnopeus 200 rpm. Tarkemmat liuotusolosuhteet ja saadut pitoisuudet löytyvät liitteestä B.



Kuva 19. Piirikorttipalaromun  $\text{CuCl}_2$ -liuotuksen kuparisaannot liuokseen ajan funktiona eri kuparipitoisuuksilla (0,01-10 g/l) ja lämpötiloissa (60-90 °C). Liuos pH = 0,75-1,3 ja sekoittimen kierrosnopeus 200 rpm. Tarkemmat liuotusolosuhteet ja saadut pitoisuudet löytyvät liitteestä B.



Kuva 20. Redox-potentiaalin arvot ajan funktiona kuparikloridimittauksissa.

## 6.5 Sähkökemiallinen liuotus kloridiliuoksessa

Sähkökemiallisten anodisen liuotuksen tulokset ja saannot on esitetty taulukossa 22. Myös saanto suhteessa käytettyyn tehoon on esitetty taulukossa 23. Kuvat liuotetuista paloista ennen ja jälkeen liuotusta on esitetty kuvassa 21. Kultasaantojen suhde liuoksesta ja katodista on lineaarinen kuten huomataan kuvasta 25. Useat näytteistä lasketut saannot ylittävät 100 %, mikä on kuitenkin mahdotonta (Taulukko 22). Syitä korkeaan saantoon, joka ylittää 100 %, tarkastellaan alaluvussa 6.6. Alkuperäiset sähkökemiallisten mittausten tulokset ja liuotusparametrit on esitetty liitteessä C.

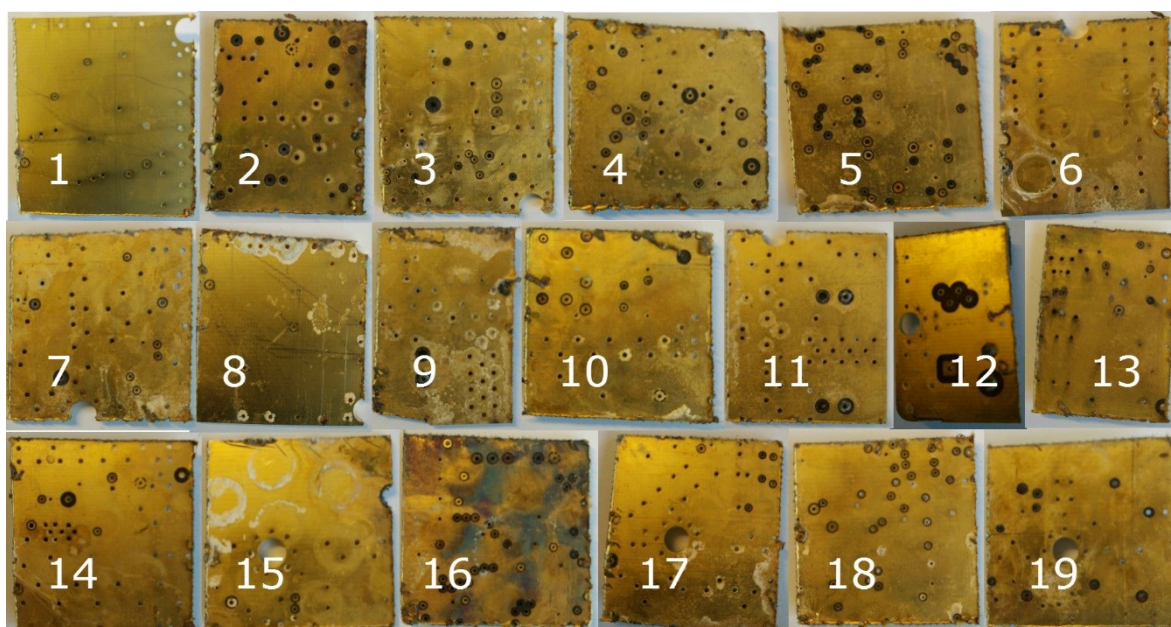
**Taulukko 22. Piirikorttipalaromun anodisen liuoksen kultapitoisuudet sekä -saannot lopullisesta liuoksesta ja katodilta.**

Koe nro#	Liuotus-aika (min)	T (°C)	NaCl (M)	Virta (mA)	Liuos Au (mg/l)	Katodilta liuotettu Au (mg/l)	Au-saanto liuokseen (%)	Au-saanto katodille (%)	Au-saanto yhteensä (liuos + katodi) (%)
2	30	25	1	30	7,09	6,76	93,9	30,0	123,9
3	60	25	1	30	5,65	6,67	82,1	31,5	113,6
4	30	50	1	30	7,58	8,30	116,8	41,6	158,4
5	60	50	1	30	6,41	7,09	93,4	36,0	129,4
6	30	25	2	30	5,12	5,05	68,9	23,6	92,5
7	60	25	2	30	5,98	8,33	74,1	33,5	107,6
8	30	50	2	30	1,39	1,98	21,8	9,7	31,5
9	60	50	2	30	6,65	7,52	98,4	35,7	134,1
10	30	25	1	60	3,68	4,04	50,0	17,6	67,6
11	60	25	1	60	6,82	7,25	95,0	35,8	130,8
12	30	50	1	60	0,74	1,68	8,8	6,5	15,3
13	60	50	1	60	7,85	8,98	129,9	47,0	177,0
14	30	25	2	60	4,62	5,90	68,7	28,1	96,8
15	60	25	2	60	7,90	8,28	113,6	37,2	150,9
16	30	50	2	60	1,43	2,74	21,0	12,7	33,7
17	60	50	2	60	6,57	5,97	84,7	24,7	109,4
18	45	37,5	1,5	45	2,58	3,97	36,0	17,7	53,7
19	45	37,5	1,5	45	2,87	3,27	44,4	15,4	59,8
Keski-arvo					5,05	5,77	72,32	26,91	99,22

**Taulukko 23. Mittausten teoreettiset ja mitatut kultamäärät sekä kulutettu sähkömäärä.**  
 $m_{\text{korkeakultainen romu}}$  tarkoittaa näytteen korkeakultaisen piirikorttiromun määrää (g),  $m_{\text{kultapinnoitettu romu}}$  näytteen kultapinnoitetun piirikorttiromun määrää (g),  $m_{\text{kokonaiskulta}}$  Labtiumin analyysien ja romumäärän perusteella laskettu kokonaiskultamäärä (mg),  $m_{\text{kl}}$  kultamäärää liuoksessa (mg),  $m_{\text{kk}}$  kultamäärää katodilla (mg),  $I_{\text{kok}}$  virran ja liuotusajan tuloa,  $U$  mittauksen ajalta integroidun kokonaisjännitteen keskiarvoa (mV).

#	$m_{\text{korkeakultainen romu}}$ (g)	$m_{\text{kultapinnoitettu romu}}$ (g)	$m_{\text{kokonaiskulta}}$ (mg)	$m_{\text{kl}}$ (mg)	$m_{\text{kk}}$ (mg)	Kokonaisvirta $I_{\text{kok}}$ (mAh)	Jännite $U$ (mV)
2	7,0	9,8	6,0	5,5	1,8	15	1213
3	7,0	8,9	5,6	4,3	1,7	30	2115
4	6,3	7,8	5,0	5,8	2,1	15	160
5	8,2	6,7	5,2	4,8	1,9	30	3006
6	7,8	8,6	5,8	3,9	1,4	15	4910
7	8,4	9,2	6,2	4,5	2,1	30	1299
8	5,7	8,6	5,1	1,1	0,5	15	4208
9	5,9	8,9	5,3	5,1	1,9	30	-171
10	8,0	8,3	5,7	2,8	1,0	30	5015
11	6,0	9,9	5,7	5,3	2,0	60	2708
12	7,7	10,6	6,5	0,6	0,4	30	4116
13	6,3	7,2	4,8	6,1	2,2	60	3263
14	8,3	6,7	5,2	3,6	1,5	30	762
15	8,9	7,0	5,6	6,2	2,1	60	4905
16	7,6	7,7	5,4	1,1	0,7	30	108
17	7,0	10,0	6,0	5,1	1,5	60	3515
18	6,8	9,0	5,6	2,0	1,0	33,75	4883
19	8,0	6,6	5,1	2,2	0,8	33,75	1868





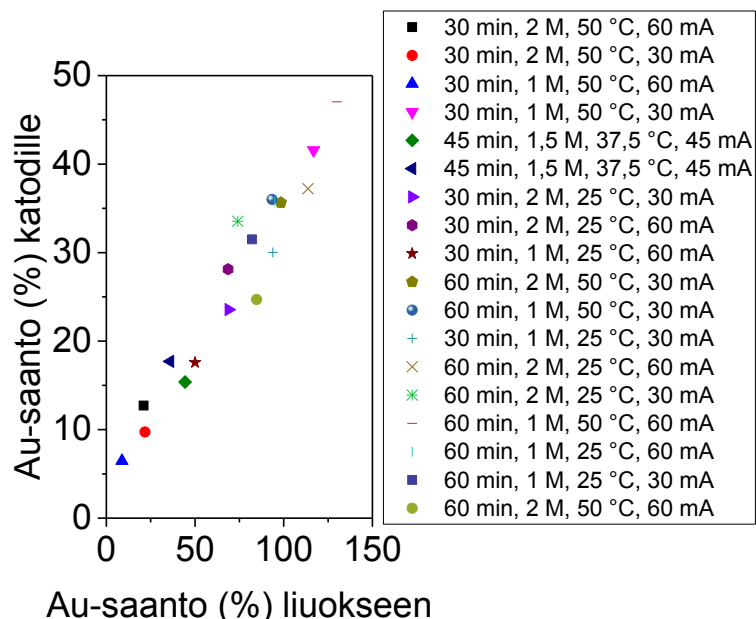
**Kuva 21. Sähkökemiallisen liuotuksen jälkeiset kultapinnoitetut piirikortti-palat. Numero 1 on referenssipala, jota ei ole vielä liuotettu. Muiden palojen numerot vastaavat taulukon 22 ja taulukon 23 liuotuksien numerointeja.**

Kuvassa 22 on esitetty Taulukosta 22 saaduilla arvoilla kultasaantojen suhde liuokseen ja katodille. Saantojen suhde noudattaa lineaarista mallia. Huomattiin, että liuokseen päätyi noin 2,5 kertaa enemmän kultaa kuin katodille. Kultakompleksi ei siis kykene pelkistymään esimerkiksi pienen virran tai katodin ja anodin välimatkan vuoksi. Saantojen suhteen lineaarisuus tarkoittaa, että liuotuksissa kultaa irtoaa katodille sekä liuokseen samassa suhteessa, mikä on hyvä merkki mittausten toistettavuudesta. Toisaalta lineaarisuus saattaa tarkoittaa systemaattista virhettä analyyseissa. Lineaarisuus voidaan esittää yhtälön (18) mukaisesti, jossa y on Au-saanto katodilta ja x Au-saanto liuokseen.

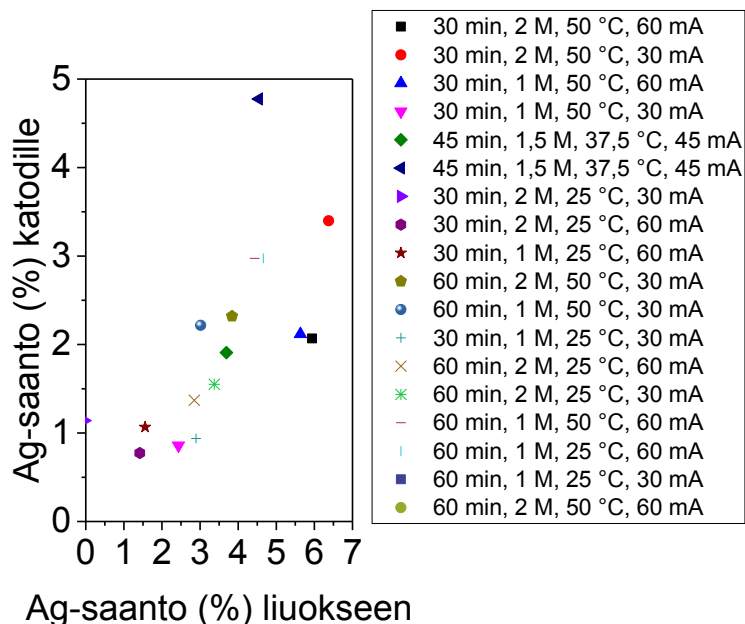
$$y = 0,317x + 3,9788 \quad (18)$$

Vastaavasti hopeasaantojen suhde liuokseen ja katodille on esitetty kuvassa 23. Hopeasaantojen suhde on suhteellisen lineaarinen muutamaa mittauspistettä lukuun ottamatta. Palladiumsaantojen suhde liuokseen ja katodille on esitetty kuvassa 24. Palladiumin kohdalla noin puolet saannoista sekä liuokseen että katodille saivat negatiivisia arvoja. Negatiiviset arvot voivat johtua AAS:n virhemarginaalista, joka korostuu laimennussuhteella kerrottaessa. Palladiumin saanto liuokseen vaihteli analyysin

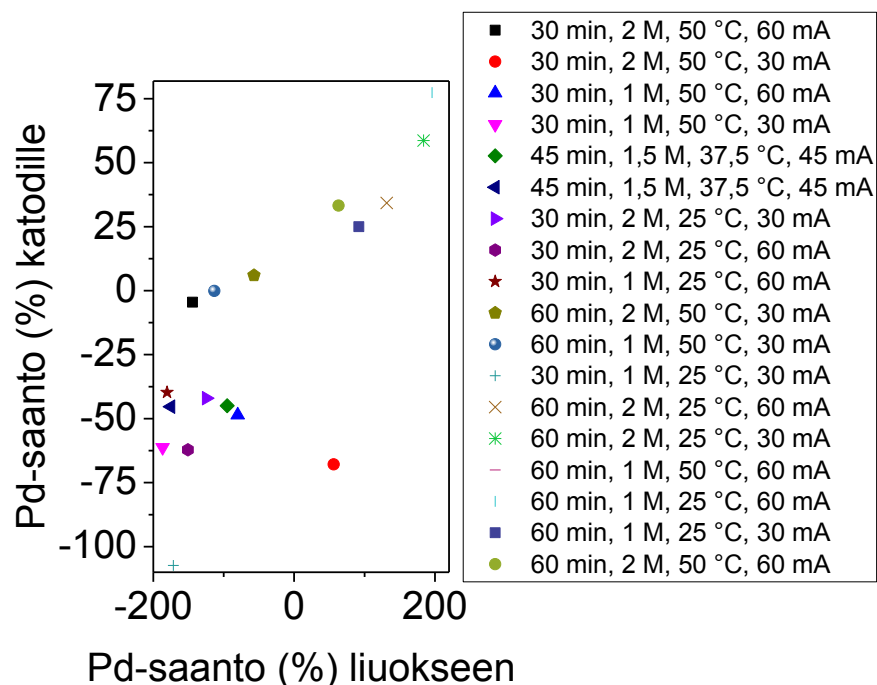
mukaan -185-260 % välillä ja katodille -110-80 % välillä, joten analyysipisteiden hajonta on suurta. Sinkkisaantojen suhde liuokseen ja katodille on esitetty kuvassa 25. Sinkkisaantojen hajonta on pientä, mutta sen saanto on myös hyvin alhainen. Sinkki ei saostu katodille, sillä liuoksessa on jalompia metalleja.



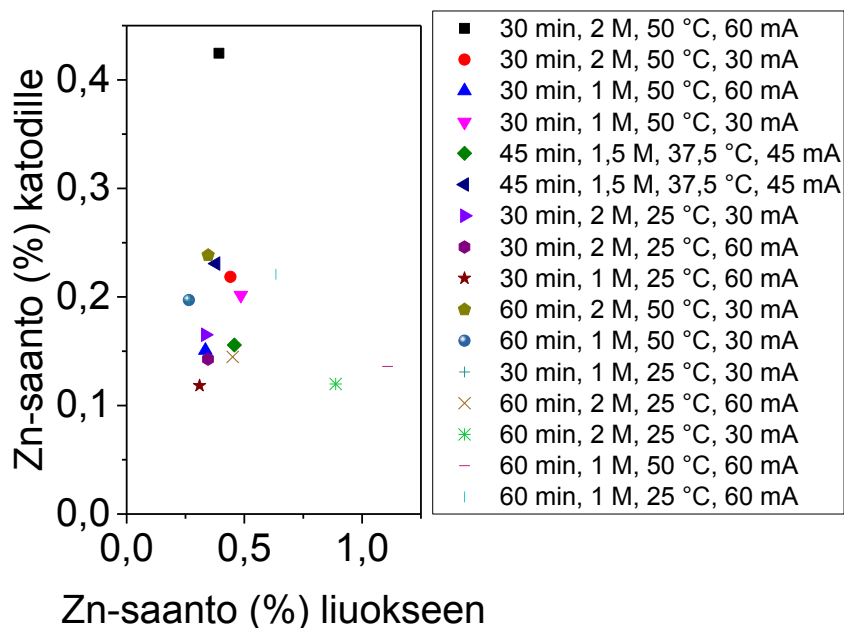
**Kuva 22. Piirikorttiromupalojen anodisen liuotuksen kultasaannot liuokseen ja katodille. Liuos pH = 7,9 ja sekoittimen kierrosnopeus 300 rpm.**



**Kuva 23. Piirikorttiromupalojen anodisen liuotuksen hopeasaannot liuokseen ja katodille. Liuos pH = 7,9 ja sekoittimen kierrosnopeus 300 rpm.**

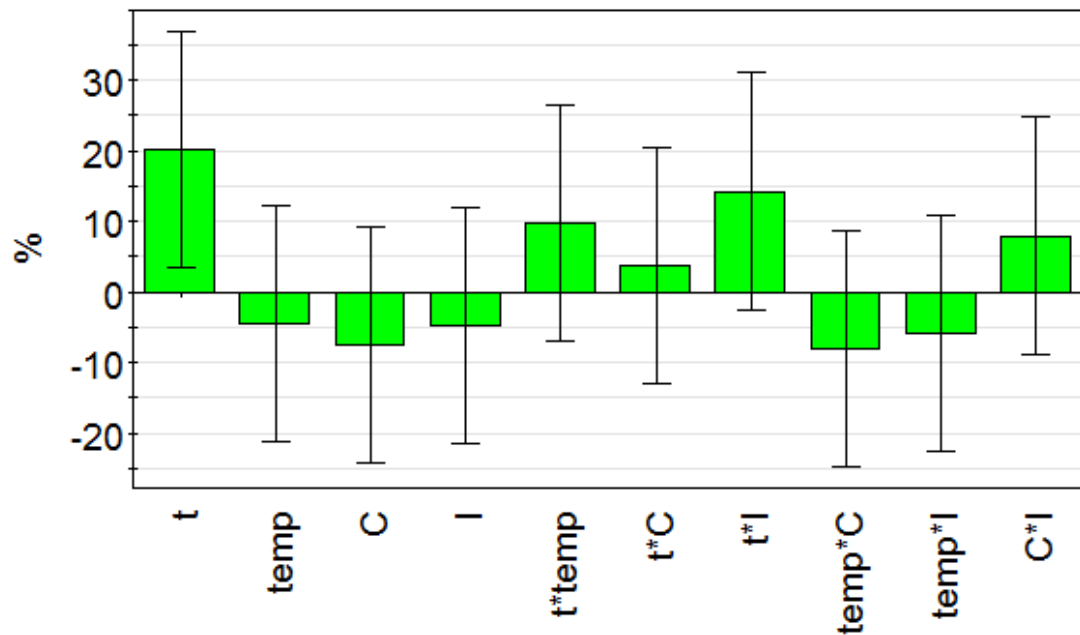


Kuva 24. Piirikorttiromupalojen anodisen liuotuksen palladiumsaannot liuokseen ja katodille. Liuos pH = 7,9 ja sekoittimen kierrosnopeus 300 rpm.



Kuva 25. Piirikorttiromupalojen anodisen liuotuksen sinkkisaannot liuokseen ja katodille. Liuos pH = 7,9 ja sekoittimen kierrosnopeus 300 rpm.

Modde-ohjelmalla tehtiin jäljelle jääneen liuoksen kylläisyyden vaikuttavien muuttujien yksittäis- ja yhteisvaikutukset, jotka on esitetty kuvassa 26. Vastaavat arvot katodilta saaduille kylläisyyksille ovat esitettynä kuvassa 27. Sekä jäljelle jääneen liuoksen että katodin kylläisyyksien kanssa positiivisesti korreloi varmasti vain aika. Muut yksittäismuuttujien vaikutukset ovat negatiivisia, vaikka niiden virhemarginaalit ylettyvät positiiviselle puolelle. Ajan vaikutus on ilmeisesti niin suuri, että sen ja muiden muuttujien yhteisvaikutukset ovat positiivisia, vaikka niiden virhemarginaalit ylettyvät negatiiviselle puolelle. Jäljelle jääneen liuoksen kohdalla ajan ja virran yhteisvaikutuksen virhemarginaali on kuitenkin vain hieman negatiivisella puolella, joten suurella todennäköisyydellä niiden yhteisvaikutus on positiivinen. Yllättävää molemmissa kuvissa on kylläisyyden ja virran yhteisvaikutus, joka on positiivinen, vaikka sekä kylläisyyden että virran yksittäisvaikutukset ovat negatiivisia. Kylläisyyden ja virran yhteisvaikutuksen virhemarginaali ylettyy kuitenkin molemmissa tapauksissa negatiiviselle puolelle, joten varmuutta konsentraation ja virran positiivisesta yhteisvaikutuksesta ei ole tämän analyysinmenetelmän perusteella.



N=18

R<sup>2</sup>=0,735

R<sup>2</sup> Adj.=0,356

DF=7

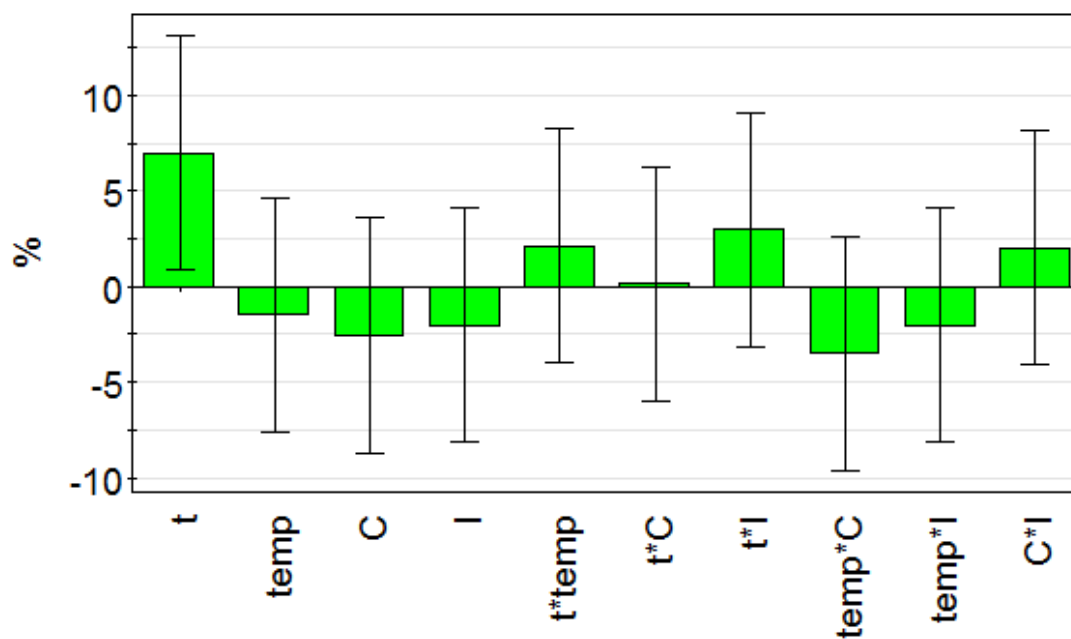
Q<sup>2</sup>=-0,738

RSD=28,33

Conf. lev.=0,95

MODDE 8 - 13.5.2016 12:21:04

Kuva 26. Liuoksen kultasaantoon vaikuttavien muuttujien yksittäis- ja yhteisvaikutukset. t tarkoittaa aikaa, temp lämpötilaa, C pitoisuutta, I virtaa, t\*temp ajan ja lämpötilan yhteisvaikutusta, t\*C ajan ja pitoisuuden yhteisvaikutusta, t\*I ajan ja virran yhteisvaikutusta, temp\*C lämpötilan ja pitoisuuden yhteisvaikutusta, temp\*I lämpötilan ja virran yhteisvaikutusta ja C\*I pitoisuuden ja virran yhteisvaikutusta.



N=18  
DF=7

R<sup>2</sup>=0,670  
Q<sup>2</sup>=-1,408

R<sup>2</sup> Adj.=0,198  
RSD=10,36

Conf. lev.=0,95

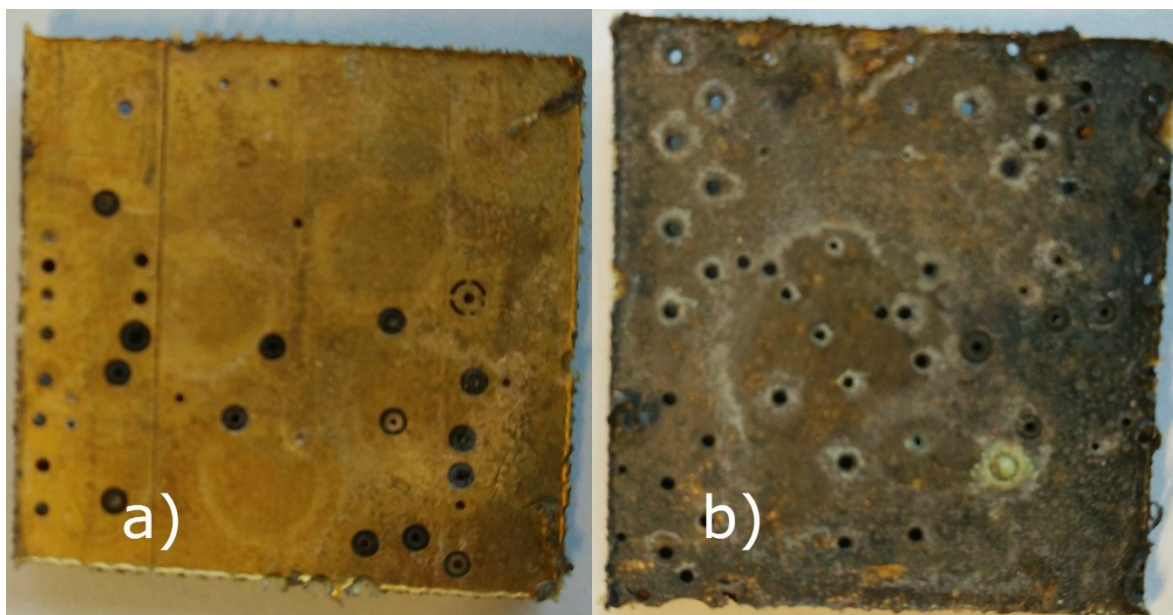
MODDE 8 - 13.5.2016 12:21:34

**Kuva 27.** Katodille saadun kullan saantoon vaikuttavien muuttujien yksittäis- ja yhteisvaikutukset. t tarkoittaa aikaa, temp lämpötilaa, C pitoisuutta, I virtaa, t\*temp ajan ja lämpötilan yhteisvaikutusta, t\*C ajan ja pitoisuuden yhteisvaikutusta, t\*I ajan ja virran yhteisvaikutusta, temp\*C lämpötilan ja pitoisuuden yhteisvaikutusta, temp\*I lämpötilan ja virran yhteisvaikutusta ja C\*I pitoisuuden ja virran yhteisvaikutusta.

Mittauksissa ajettiin myös kaksi anodista liuotuskoetta, joissa testattiin happamien olosuhteiden ja pitkän passiivisen liuotusajan (ilman ulkoista virtaa) vaikutusta kullan liukenemiseen. Liuoksesta saatiin hapan lisäämällä siihen 5 ml 37 % HCl. Taulukossa 24 on esitetty kyseisten kokeiden tulokset. Visuaaliset tulokset tästä kokeesta on esitetty kuvassa 28.

**Taulukko 24.** Happamien olosuhteiden ja pitkän passiivisen liuotusajan vaikutus kullan liukenemiseen piirikorttipaloista. Ensimmäisessä liuotuksessa käytettiin 3 M NaCl 1 h ajan. Toisessa liuotuksessa käytettiin 3 M NaCl ja 5 ml 37 % HCl 1 h ajan, minkä jälkeen liuotusta jatkettiin 67 h.

Koe	Liuoksen Au-konsentraatio (M)	Katodin Au-konsentraatio (M)	Au-saanto liuokseen (%)	Au-saanto katodille (%)
3 M NaCl, 1 h	6,8	9,1	31,2	0,8
3 M NaCl, 5 ml HCl, 1 h	10,2	11,6	44,8	1,3
3 M NaCl, 5 ml HCl, 67 h	9,9	-	35,3	-



**Kuva 28.** Kultapinnoitettu piirikorttipala liuotettuna 3 M NaCl:ssa 1 h ajan 75 °C lämpötilassa 100 mA virrassa. a) ei muita lisättyjä aineita ja katodin koko 3,2 cm<sup>2</sup> b) lisätty 5 ml HCl, katodin koko 4,3 cm<sup>2</sup> ja piirikortti jätetty liuokseen ilman sähkövirtaa tai lisälämpöä 67 h ajaksi.

Taulukon 24 tuloksista huomataan, että happamat olosuhteet paransivat kullan liukenemista. Katodille ei vaikuta kertyvän paljon kultaa, mutta toisaalta käytetty platinakatodi oli hyvin pieni. Taulukon 25 tuloksista huomataan, että katodin kuparikonsentraatio verrattuna liuoksen kuparikonsentraatioon oli tunnin mittauksen

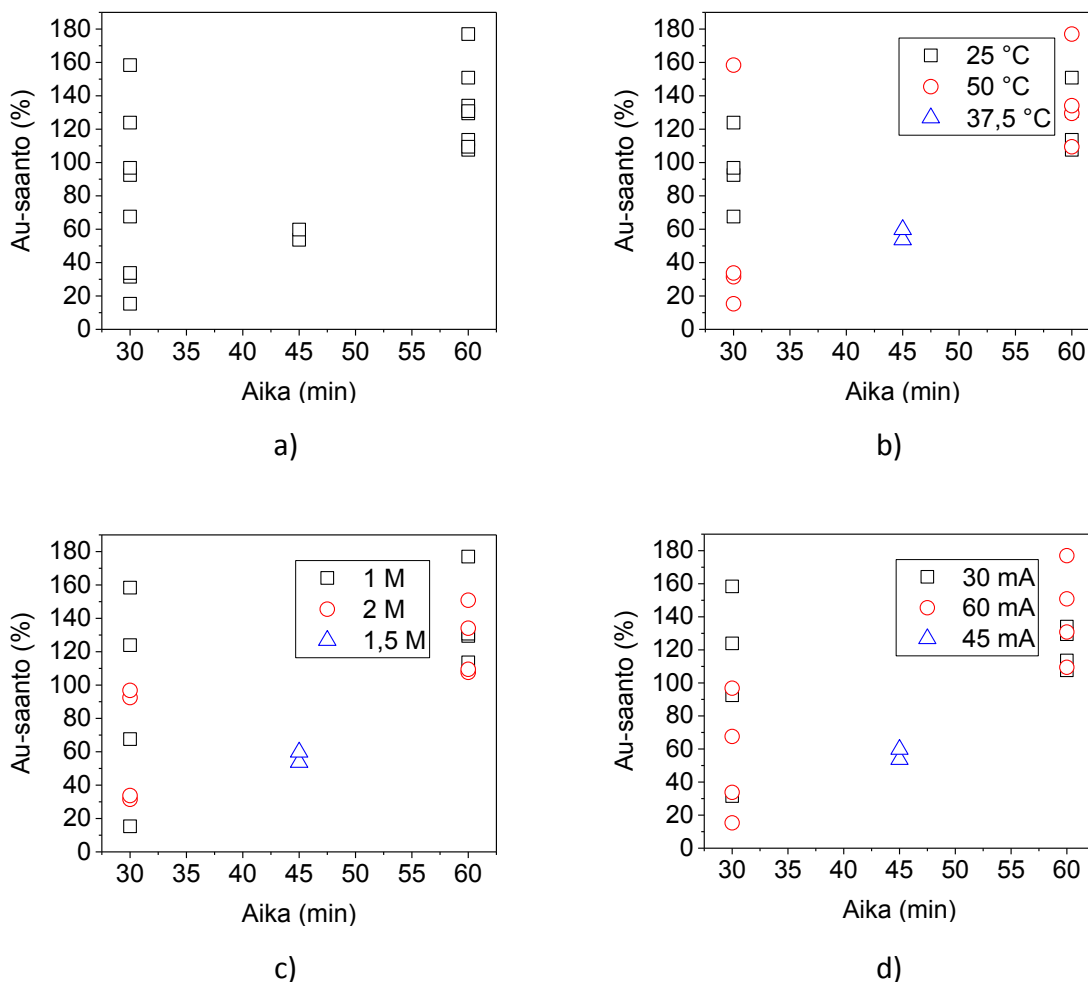
jälkeen hapottomalle liuokselle 33-kertainen, kun taas hapolliselle liuokselle 135-kertainen. Hapottomassa liuoksessa kupari saattoi saostua pois liuoksesta liian korkean pH:n johdosta.

**Taulukko 25. Kuparikonsentraatiot hapottomasta ja hapollisesta liuoksesta tunnin liuotusajan jälkeen.**

Liuos	Kuparikonsentraatio liuoksessa (mg/l)	Kuparikonsentraatio katodilla (mg/l)	Kuparikonsentraatio katodilla : kuparikonsentraatio liuoksessa
1 h, 3 M NaCl, 75 °C	2,04	68,11	33,36
1 h, 3 M NaCl, 75 °C, 5 ml HCl	0,43	58,51	135,78

Ajan vaikutusta kullan saantoon on esitetty kuvassa 29. Kuvan 29 kohdan a) perusteella 60 min liuotusaika antaa selkeästi paremman saannon kuin 30 min liuotusaika. Kuvan 29 kohdan b) perusteella 25 °C lämpötila antaa keskimäärin paremman saannon 30 min liuotusajalla kuin 50 °C lämpötila. Sen sijaan 60 min liuotusajalla 50 °C lämpötilassa saanto on hieman parempi kuin 25 °C lämpötilassa. Kuvan 29 kohdasta c) 30 min liuotusajalla 1 M pitoisuus antaa paremman saannon kuin 2 M. 60 min kohdalla pitoisuudella ei ole suurta vaikutusta saantoon. Kuvan 29 kohdasta d) 30 min liuotusajalla 30 mA virta antaa paremman saannon kuin 60 mA ja tilanne on päinvastainen 60 min kohdalla.





**Kuva 29. Ajan vaikutus kullan saantoon. Kuvassa on a) ajan vaikutus yleisesti, b) lämpötilan vaikutus, c) pitoisuuden vaikutus ja d) virran vaikutus.**

## 6.6 Virheanalyysit

Tiosulfaattiliuotuksessa jauhettu piirikorttiromu paakkuuntui helposti, joten redox-mittauksissa jauhe pääsi asettumaan redox-mittarin päälle, mikä saattoi vaikuttaa potentiaalin arvoihin. Liuotuksessa oletettiin ettei vettä haihdu, mikä osoittautui kuitenkin virheelliseksi, sillä liuoksen lopputilavuus oli 3 h jälkeen 550 ml (800 ml kokeen alussa). Liuoksen haihtuminen otettiin huomioon tulosten käsittelyssä, mutta sillä voi olla vaikutuksia tuloksiin kiintoainesuhteen pienentyessä.

Glysiini- ja glutamiinihappoliuoksia tehtäessä ilmaantui ongelmia kuparin saostumisessa, sillä liuosten valmistuksien perusteella vetyperoksidi ja kupari reagoivat keskenään, kun

pH oli  $> 10,7$ . Liuos tehtiin myös ilman vetyperoksidia, mutta liuoksen redox-potentiaali (Vs. Ag/AgCl) laski siitä huolimatta negatiiviseksi ennen kuin pH saatiin arvoon 11, ja kupari saostui liuoksesta. Järjestyksellä, jolla aineet sekoitettiin liuokseen, ei näyttänyt olevan vaikutusta siihen, että kupari saostui. Liuos on saatu toimimaan muissa tutkimuksissa, mutta tässä diplomityössä oikeita olosuhteita ei löydetty (Eksteen & Oraby, 2015). Jälkikäteen huomattiin, että käytetyssä pH-mittarissa, pHenomenal™ pH1000H, on ongelmia korkeiden pH-pitoisuuksien kanssa, joten oikea pH saattoi olla korkeampi kuin mitattu. Samat ongelmat toistuivat myös, kun glysiini korvattiin 1 M glutamiinihapolla, mutta glutamiinihapon kanssa kupari saostui jo kun pH oli  $>9$ .

CuCl<sub>2</sub>-liuotuksessa AAS:lla mitatut saannot ja visuaaliset merkit liuenneesta kullasta eivät vastaa toisiaan eteenkin olosuhteissa 10 g/l Cu<sup>2+</sup> 90 °C. Syynä tähän saattaa olla pregrabbing-ilmiö tai epävarmuus AAS:n analyysissä, jota käsitellään seuraavassa kappaleessa. Lisäksi saattaa olla, että kyseisen olosuhteen piirikortissa, jossa kultaa on visuaalisesti irronnut eniten, onkin liuennut kullan alla oleva kuparikerros, mikä on saanut kullan liikkeelle muttei liukenemaan. Tätä teoriaa vahvistaa vertailu kuvan 13 liuotuksen jälkeisestä piirikorttipalasta sekä kuvan 19 kyseisen liuotuksen kuparisaannosta.

Käytetyssä AAS:ssa oli 5 cm leveä polttimo, joka on mittaustarkkuudeltaan epätarkempi kuin vaihtoehtoinen 10 cm leveä polttimo. Tämä sekä polttimeen asemointi voivat vaikuttaa hieman virhemarginaaleihin, mutta tuskin muuttaa tulosten kertaluokkaa. AAS:ia oli hankala puhdistaa tehokkaasti eri liuosanalyyysien välissä. Kerralla analysoitiin aina kaikki mittauksen näytteet, joiden välissä kokonaisvaltainen puhdistaminen on epäkäytännöllistä, joten metalleja saattoi saostua AAS:n sisäänottokammioon. Näytteitä laimennettiin AAS:a varten, sillä ohut näytteenottokapillaari meni helposti tukkoon suoraan näytteestä otetusta analyysistä. Näytteissä on hyvin pieniä määriä kultaa ja näytteiden laimentaminen vähensi pitoisuutta entisestään. Laimentamaton pitoisuus saatiin yksinkertaisella kertolaskulla suhteessa laimennettuun määrään, jolloin AAS:n mahdollinen systemaattinen virhe moninkertaistuu.

## 7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Diplomityön tarkoituksena oli tutkia syanidivapaita kullan liuotusmenetelmiä. Liuottimina käytettiin panoskokeissa kuningasvettä, tiosulfaattia, glysiiniä, ja kuparikloridia. Lisäksi tutkittiin sähkökemiallista liuotusta kloridiliuoksessa (anodinen liuotus). Laboratoriokokeissa liuotettiin 800 ml panosreaktorissa noin 25 g murskattua (<1 mm) piirikorttiromua (kuningasvesi- ja tiosulfaattiliuotukset) ja 30x30 mm kokoisia piirikorttipaloja (glysiini-, kuparikloridi- ja sähkökemiallinen liuotus). Kokeista saatiin 30 til-% kuningasvedellä 11 % saanto 5 h liuotuksessa 70 °C lämpötilassa. Myös tiosulfaattilla päästiin 30 % kultasaantoon 30 min liuotuksella, kun liuos sisälsi 0,2 M ammoniumtiosulfaattia, 0,05 M kuparikloridia ja 0,07 M natriumsulfaattia 50 °C lämpötilassa ja pH:n ollessa >9. 30 minuutin liuotuksen jälkeen saanto tiosulfaattiliuotuksessa laski, mikä voi johtua hapettimen tai kompleksinmuodostajan kulumisesta liuoksessa tai kullan saostumisesta (preg-robbing). Kuparikloridiliuotuksessa suurin kultasaanto saatiin liuosolosuhteissa 0,005 M  $\text{Cu}^{2+}$ , 3 M NaCl, 75 °C lämpötilassa 3 h liuotusajalla pH <1:ssä, jolloin kultasaanto oli 11-23 %. Sähkökemiallisessa kokeessa anodina toimi titaanikehikolla olevat piirikorttipalat ja katodina 201,2 cm<sup>2</sup> kuparilieriö. Sähkökemiallisten kokeiden paras kultasaanto saavutettiin 50 °C lämpötilassa 1 h liuotusajalla 60 mA vakiovirralla 1 M NaCl liuoksessa. Laskennallinen saanto oli tällöin 177 %, johtuen analyysiepävarmuuksista sekä kiintoaineen että liuosnäytteiden analysoinnista. Glysiiniä ja glutamiittihappoa tutkittiin mahdollisina liuottimina yhdessä kuparin ja vetyperoksidin kanssa korkeassa pH:ssa, mutta liuosta ei onnistuttu tekemään, koska kupari saostui pois liuoksesta. Lisätutkimuksia kuparin saostumisen estämiseksi tarvitaan.

Kuparikloridi- ja kuningasvesiliuotusten kultasaannot olivat keskimäärin yhtä suuria, mikä oli ristiriidassa kirjallisuuden kanssa, erityisesti koska kuparikloridiliuotuksen  $\text{Cu}^{2+}$ -pitoisuudet ovat suhteellisen matalia ja liuotusaikana käytetty kaksi tuntia lyhempi kuin kuningasvedellä käytetty kolme tuntia. Hopea- ja kuparisaannot ovat kuparikloridiliuotuksessa huomattavasti korkeammat olosuhteissa 0,157 M  $\text{Cu}^{2+}$  ja 90 °C kuin muissa kuparipitoisuuksilla 0,00016 M, 0,0049 M ja 0,157 M sekä lämpötiloissa 60 °C,

75 °C ja 90 °C tehdyissä mittauksissa. Piirikorteista otettiin kuvat ennen ja jälkeen liuotuksen, jotta metallien liukenemista voitiin tarkastella myös visuaalisesti. Visuaalisesti pystyttiin vahvistamaan alkuaineanalyysin osoittama kuparin liukeneminen piirilevyistä.

Sähkökemiallisissa mittauksissa potentiostaatin (GillAC) avulla voitiin mitata potentiaalin muutosta sekä säätää ulkoista virtaa eli pitää se säädetyssä vakioarvossa. Mittausten jälkeen katodia liuotettiin valmiiksi 80 °C lämpötilaan lämmitettyyn 32 til-% kuningasveteen minuutin ajan, jonka jälkeen katodilta liuenneet aineet sekä liuotuksesta jäljelle jäänyt liuos analysoitiin AAS:lla. Sähkökemiallisissa mittauksissa liuotusaika vaikutti selvästi kultasaantoon positiivisesti, jolloin pidemmällä liuotusajalla saatiin korkeampi saanto. Sähkökemiallisen liuotuksen kultasaannot liuokseen ja saannot katodille noudattivat lineaarista suhdetta, jossa liuoksessa oli keskimäärin 2,5 kertainen määrä kultaa verrattuna katodille pelkistyneeseen kupariin. Jatkotutkimusaiheena voisi olla anodin ja katodin välisen välimatkan vaikutus kultasaantoon. Yhteiskultasaanto liuokseen ja katodille oli keskimäärin 99 %, vaikka useilla kokeilla saanto oli >100 % johtuen analyysiepätarkkuuksista sekä kiintoaine- että liuosnäytteiden kohdalla. Saadut tulokset viittaavat siihen, että pelkässä natriumkloridiliuoksessa on mahdollista liuottaa kultaa sähkövirran avulla ilman kemiallisia hapettimia kuten kuparikloridia tai happea. Lisäksi tulos on merkittävä, sillä käytetyt liuoslämpötilat olivat vain 25-50 °C.

Alkuaineanalyysia tehtäessä AAS:lla, tuloksiin ovat saattaneet vaikuttaa monet tekijät. Esimerkiksi AAS:ssa käytetty 5 cm leveä polttimo on mittaustarkkuudeltaan epätarkempi kuin vaihtoehtoinen 10 cm leveä polttimo. Lisäksi polttimen sijoittuminen valolähteen suhteen voi vaikuttaa huomattavasti virhemarginaaleihin, mutta tuskin muuttaa tulosten kertaluokkaa. Näytteitä laimennettiin AAS:a varten ja myös näytteenottokapillaari meni helposti tukkoon suoraan näytteestä otetusta analyysistä. Näytteiden laimentaminen lisäsi analyysivirheen mahdollisuutta. Liuoksen todellinen kultapitoisuus määritettiin ottamalla huomioon AAS:n tulos ja käytetty laimennussuhde. Tämän takia myös AAS:n mahdollinen systemaattinen virhe moninkertaistuu.

## 8 YHTEENVETO

Sähkö- ja elektroniikkaromu eli SER on maailman nopeimmin määrältään kasvava jätevirta 3-5 %:n vuotuisella kasvulla. SER:a muodostuu tällä hetkellä maailmassa noin 30-50 miljoonaa tonnia vuosittain. SER:n kierrätys on ekologisista ja taloudellisista syistä jatkuvasti kasvussa. Erityisenä mielenkiinnon kohteena SER:n metallien kierrätyksessä on kulta sen korkean hinnan takia. Piirikortit ovat osa SER:a, mutta niissä on kultaa huomattavasti enemmän kuin keskimääräisessä SER:ssa. Näistä syistä kullan takaisinsaanti piirikorttiromusta on erityisen tärkeää.

Kultaa on erotettu sekundaarisesta raaka-aineesta pyro- ja hydrometallurgisin erotusmenetelmin jo vuosisatoja. Hydrometallurgisessa kullan erotuksessa on käytetty liuottimena lähinnä syanidia sen stabiiliuden ja halvan hinnan takia. Syanidi on kuitenkin ympäristölle myrkyllinen ja sen käytöstä pyritään näiden syiden vuoksi luopumaan.

Tämän diplomityön tavoitteena oli selvittää vaihtoehtoisia kullan liuotusmenetelmiä syanidiliuotukselle ja tutkia kokeellisesti niiden tehokkuutta laboratorio-olosuhteissa. Liuottimina käytettiin panoskokeissa kuningasvettä, tiosulfaattia, glysiiniä, ja kuparikloridia. Lisäksi tutkittiin sähkökemiallista liuotusta kloridiliuoksessa (anodinen liuotus).

Laboratoriokokeissa päästiin 30 til% kuningasvedellä 11 % kultasaantoon 5 h liuotuksessa 70 °C lämpötilassa. Tiosulfaattiliuotuksessa kultasaanto oli 30 % 30 min, kun liuos sisälsi 0,2 M ammoniumtiosulfaattia, 0,05 M kuparikloridia ja 0,07 M natriumsulfaattia 50 °C lämpötilassa sekä pH:n ollessa >9. Kuparikloridiliuotuksessa suurin kultasaanto (11-23 %) saatiin liuotusolosuhteissa 0,005 M  $\text{Cu}^{2+}$ , 3 M NaCl, 75 °C lämpötilassa 3 h liuotusajalla pH <1:ssä. Sähkökemiallisissa kokeissa suurin kultasaanto (177 %) saavutettiin liuotusolosuhteissa 1 M NaCl, 60 mA vakiovirralla, 50 °C lämpötilassa ja 1 h liuotusajalla.

Useiden analyysivirhemahdollisuuksien vuoksi monien sähkökemiallisten kokeiden tulokset olivat mahdottomat (saanto >100 %). Tutkimuksen tulokset viittaavat kuitenkin siihen, että pelkällä natriumkloridilla on mahdollista liuottaa kultaa sähkövirran avulla alhaisessa lämpötilassa (25-50 °C) ilman kemiallisia hapettimia kuten kuparikloridia tai happea.

## 9 LÄHTEET

Andrews, D., Raychaudhuri, A. & Frias, C. (2000). Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. *Journal of Power Sources*, Vol. 88(1), s. 124-129. doi:10.1016/S0378-7753(99)00520-0

Apple. (2016). Environmental Responsibility Report. Apple inc. Viitattu 23.5.2016. [http://images.apple.com/environment/pdf/Apple\\_Environmental\\_Responsibility\\_Report\\_2016.pdf](http://images.apple.com/environment/pdf/Apple_Environmental_Responsibility_Report_2016.pdf)

Aromaa, J. (2002). Sähkökemialliset mittausmenetelmät. Teknillinen korkeakoulu, Korroosion ja materiaalikemian laboratorio. Espoo

Aylmore, M. G. (2005). Alternative lixiviants to cyanide for leaching gold ores. *Developments in Mineral Processing*, Vol. 15, s. 501-539. doi:10.1016/S0167-4528(05)15021-2

Aylmore, M. G. & Muir, D. M. (2001). Thiosulfate leaching of gold—A review. *Minerals Engineering*, Vol. 14(2), s. 135-174. doi:10.1016/S0892-6875(00)00172-2

Banhidi, M. (2007). pH and ORP. *Metal Finishing*, Vol. 105(10), s. 518-523. doi:10.1016/S0026-0576(07)80368-0

Bigum, M., Brogaard, L. & Christensen, T. H. (2012). Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 207-208, s. 8-14. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.001

Birloaga, I., Coman, V., Kopacek, B. & Vegliò, F. (2014). An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. *Waste Management*, Vol. 34(12), s. 2581-2586. doi:10.1016/j.wasman.2014.08.028

Birloaga, I., Michelis, I. D., Ferella, F., Buzatu, M. & Vigeliò, F. (2013). Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management*, Vol. 33(4), s. 935-941. doi:10.1016/j.wasman.2013.01.003

- Birloaga, I. & Vegliò, F. (2016). Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 4(1), s. 20-29. doi:10.1016/j.jece.2015.11.021
- Boliden, H. (2014). boliden.com. Viitattu 29.3.2016. <http://www.boliden.com/Documents/Press/Publications/Place%20broshures/boliden-harjavalta-fi.pdf>
- Brierley, C. L. (2010). Biohydrometallurgical prospects. *Hydrometallurgy*, Vol. 104(3-4), 324-328. doi:10.1016/j.hydromet.2010.03.021
- Camelino, S., Rao, J., Padilla, R. L. & Lucci, R. (2015). Initial Studies about Gold Leaching from Printed Circuit Boards (PCB's) of Waste Cell Phones. *Procedia Materials Science*, Vol. 9, s. 105-112. doi:10.1016/j.mspro.2015.04.013
- Chi, T. D., Lee, J., Pandey, B. D., Yoo, K. & Jeong, J. (2011). Bioleaching of gold and copper from waste mobile phone PCBs by using a cyanogenic bacterium. *Minerals Engineering*, Vol. 24(11), s. 1219-1222. doi:10.1016/j.mineng.2011.05.009
- Ching-Hwa, L., Chang-Tang, C., Kuo-Shuh, F. & Tien-Chin, C. (2004). An overview of recycling and treatment of scrap computers. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 114(1-3), s. 93-100. doi:10.1016/j.jhazmat.2004.07.013
- Cucchiella, F., D'Adamo, I., Lenny Koh, S. C. & Rosa, P. (2015). Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 51, s. 263-272. doi:10.1016/j.rser.2015.06.010
- Cui, J. & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 158(2-3), s. 228-256. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.001
- Dai, X., Breuer, P., Hewitt, D. & Bergamin, A. (2013). Thiosulfate Process for Treating Gold Concentrates. *World Gold Conference 2013* (s. 61-70). Brisbane: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. ISBN: 978 1 921522 95 6

- Donato, D. B., Nichols, O., Possingham, H., Moore, M., Ricci, P. F., & Noller, B. N. (2007). A critical review of the effects of gold cyanide-bearing tailings solutions on wildlife. *Environment International*, Vol. 33(7), s. 974–984. doi:10.1016/j.envint.2007.04.007
- Duan, H., Hou, K., Li, J. & Zhu, X. (2011). Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns. *Journal of Environmental Management*, Vol. 92(3), s. 392-399. doi:10.1016/j.jenvman.2010.10.057
- Eisler, R. (2000). *Handbook of Chemical Risk Assessment*. CRC Press. Viitattu 23.5.2016. <https://books.google.fi/books?id=t43H0Djym5UC>. ISBN: 1-56670-506-1
- Eksteen, J. J. & Oraby, E. A. (2015). The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type. *Minerals Engineering*, Vol. 70, s. 36-42. doi:10.1016/j.mineng.2014.08.020
- EU (2012). Directive 2012/19/EU of the European parliament and of the council. Viitattu 10.2.2015 <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:197:0038:0071:en:PDF>
- Eurostat (2015). *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)*. European Union. Viitattu 10.12.2015. <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do>
- Feng, D. & Deventer, J. v. (2011). The role of amino acids in the thiosulphate leaching of gold. *Minerals Engineering*, Vol. 24(9), s. 1022-1024. doi:10.1016/j.mineng.2011.04.017
- Ferket, P. & Stark, C. (2011). *Particle Reduction of Cereal Grain & Particle Size Analysis*. s. 55. North Carolina State University. Viitattu 23.5.2016. <https://www.ncsu.edu/project/feedmill/presentations/WS%202011/PDF2011/Particle%20Size%20Reduction%202011.pdf>
- Ghosh, B., Ghosh, M. K., Parhi, P., Mukherjee, P. S. & Mishra, B. K. (2015). Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production*, Vol. 94, s. 5-19. doi:10.1016/j.jclepro.2015.02.024



- Goodman, P. (2002). Current and future uses of gold in electronics. *Gold Bulletin*, Vol. 35(1), s. 21-26. doi:10.1007/BF03214833
- Gregurek, D., Reinharder, K., Majcenovic, C., Wenzl, C. & Spanring, A. (2015). Overview of wear phenomena in lead processing furnaces. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 35(6), s. 1683-1698. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.12.011
- Gurbuz, F., Ciftci, H., Akcil, A. & Karahan, A. G. (2004). Microbial detoxification of cyanide solutions: a new biotechnological approach using algae. *Hydrometallurgy*, Vol. 72(1-2), s. 167-176. doi:10.1016/j.hydromet.2003.10.004
- Gurung, M., Adhikari, B. B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K. & Alam, S. (2013). Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiurea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy*, Vol. 133, s. 84-93. doi:10.1016/j.hydromet.2012.12.003
- Gönen, N. (2003). Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions. *Hydrometallurgy*, Vol. 69(1-3), s. 169-176. doi:10.1016/S0304-386X(03)00005-7
- Ha, V. H., Lee, J., Huynh, T. H., Jeong, J. & Pandey, B. D. (2014). Optimizing the thiosulfate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone. *Hydrometallurgy*, Vol. 149, s. 118-126. doi:10.1016/j.hydromet.2014.07.007
- Ha, V. H., Lee, J., Jeong, J., Hai, H. T. & Jha, M. K. (2010). Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 178(1-3), s. 1115-1119. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.01.099
- Hagelüken, C. (2006). Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling. Umicore AG & Co. KG. Viitattu 3.4.2016. <http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=1650064>
- Haig, S., Morrish, L., Morton, R. & Wilkinson, S. (2012). Electrical product material composition. Waste & Resources Action Programme, WRAP. Viitattu 23.5.2016. <http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/Electrical%20product%20material%20composition%20overview.pdf>

Hong, Y., Furing, Z., Xianzhi, H., Zhong, J., Yanhe, N., & Pengzhi, X. (2014). The copper–ethanediamine–thiosulphate leaching of gold ore containing limonite with cetyltrimethyl ammonium bromide as the synergist. *Hydrometallurgy*, Vol. 150, s. 178-183. doi:10.1016/j.hydromet.2014.10.008

Hsu, C. (2015). USA Patenttinro US9090985 B2. Viitattu 23.5.2016. <http://www.google.com/patents/US9090985>

Hynes, T. P., Harrison, J., Bonitenko, E., Doronina, T. M., Baikowitz, H., James, M. & Zinck, J. M. (1998). IMPACT of the CYANIDE SPILL at BARSKAUN, KYRGYZ REPUBLIC May 20, 1998. The International Scientific Commission. MINING AND MINERAL SCIENCES LABORATORIES REPORT MMSL 98-039(CR). Viitattu 23.5.2016. [http://www.centerragold.com/sites/default/files/final\\_report\\_of\\_the\\_international\\_commission\\_on\\_th\\_1998\\_cyanide\\_spill.pdf](http://www.centerragold.com/sites/default/files/final_report_of_the_international_commission_on_th_1998_cyanide_spill.pdf)

Ignatius, S.-M., Myllymaa, T. & Dahlbo, H. (2009). Sähkö- ja elektroniikkaromun käsittely Suomessa. Suomen ympäristökeskus. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 20. Viitattu 23.5.2016. <http://eis.fi/wordpress/wp-content/uploads/2010/04/SER-kierr%C3%A4tys.pdf>

Iron Ore Fines Prices and Iron Ore Fines Price Charts. (2015). InvestmentMine. Viitattu 4.12.2015. <http://www.infomine.com/investment/metal-prices/iron-ore-fines/>

Işıldar, A., Vossenberg, J., Rene, E. R., Hullebusch, E. D. & Lens, P. N. (2015). Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB). *Waste Management*. doi:10.1016/j.wasman.2015.11.033

Jing-ying, L., Xiu-li, X. & Wen-quan, L. (2012). Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management*, Vol. 32(6), s. 1209-1212. doi:10.1016/j.wasman.2012.01.026

Karunakaran, C., Gomathisankar, P. & Manikandan, G. (2011). Solar photocatalytic detoxification of cyanide by different forms of TiO<sub>2</sub>. *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 28(5), s. 1214-1220. doi:10.1007/s11814-010-0503-1

Kholmogorov, A. G., Kononova, O. N., Pashkov, G. L. & Kononov, Y. S. (2002). Thiocyanate solutions in gold technology. *Hydrometallurgy*, Vol. 64(1), s. 43-48. doi:10.1016/S0304-386X(02)00005-1

Kim, E., Kim, M., Lee, J. & Pandey, B. D. (2011). Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 198, s. 206-215. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.034

Lin, J. C. & Huarng, J. J. (1994). Electrochemical stripping of gold from Au-Ni-Cu electronic connector scrap in an aqueous solution of thiourea. *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 24(2), s. 157-165. doi:10.1007/BF00247788

London Metal Exchange (2015). London Metal Exchange. Viitattu 4.12.2015. <https://www.lme.com/>

Marsden, J. O., & House, I. C. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction*. Littleton, Colorado, United States of America: the Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. ISBN-10: 0-87335-240-8

McGrew, K. J. & Murphy, J. W. (1985). USA Patenttinro US 4557759 A. Viitattu 23.5.2016. <https://www.google.com/patents/US4557759>

Nelson, S. A. (2012). Mineral Resources. Physical Geology. Tulane University. Viitattu 23.5.2016. <http://www.tulane.edu/~sanelson/eens1110/minresources.htm>

Oraby, E. A. & Eksteen, J. J. (2015). The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine–peroxide solutions and their adsorption on carbon. *Hydrometallurgy*, Vol. 152, s. 199-203. doi:10.1016/j.hydromet.2014.12.015

Pant, D., Joshi, D., Upreti, M. K. & Kotnala, R. K. (2012). Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology. *Waste Management*, Vol. 32(5), s. 979-990. doi:10.1016/j.wasman.2011.12.002

Park, Y. J. & Fray, D. J. (2009). Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 164(2-3), s. 1152-1158. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.09.043

Petter, P. H., Veit, H. M. & Bernardes, A. M. (2014). Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management*, Vol. 34(2), s. 475-482. doi:10.1016/j.wasman.2013.10.032

Prasad, M. S., Mensah-Biney, R. & Pizarro, R. S. (1991). Modern Trends in Gold Processing - Overview. *Minerals Engineering*, Vol. 4(12), s. 1257-1277. doi:10.1016/0892-6875(91)90171-Q

Pörssi (2015). GOLD / US DOLLAR (XAU/USD) . Helsinki: Taloussanomat. Viitattu 4.12.2015. [http://porssi.taloussanomat.fi/commodities/factsheet\\_overview.html?ID\\_NOTATION=1326189](http://porssi.taloussanomat.fi/commodities/factsheet_overview.html?ID_NOTATION=1326189)

Quinet, P., Proost, J. & Lierde, A. V. (2005). Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Minerals & Metallurgical Processing*, Vol. 22(1), s. 17-22. Viitattu 23.5.2016.

<http://search.proquest.com/docview/210512739?accountid=27468>

Reuter, M., Hudson, C., van Schaik, A., Heiskanen, K., Meskers, C. & Hagelüken, C. (2013). Metal Recycling: opportunities, Limits, Infrastructure. A Report of the Working Group on the Global Metal Flows to the International. United Nations Environment Programme. Viitattu 23.5.2016. [http://www.wrforum.org/wp-content/uploads/2015/03/Metal-Recycling-Opportunities-Limits-Infrastructure-2013Metal\\_recycling.pdf](http://www.wrforum.org/wp-content/uploads/2015/03/Metal-Recycling-Opportunities-Limits-Infrastructure-2013Metal_recycling.pdf)

Rose, T. K. & Roberts-Austen, W. C. (1898). The metallurgy of gold. Lontoo: London, C. Griffin and company. Viitattu 23.5.2016. <https://archive.org/details/metallurgyofgold00roserich>

Ruan, J., Zhu, X., Qian, Y. & Hu, J. (2014). A new strain for recovering precious metals from waste printed circuit boards. *Waste Management*, Vol. 34(5), s. 901-907. doi:10.1016/j.wasman.2014.02.014

Sepúlveda, A., Schluep, M., Renaud, F. G., Streicher, M., Kuehr, R., Hagelüken, C., & Gerecke, A. C. (2010). A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples

from China and India. *Environmental Impact Assessment Review*, Vol. 30(1), s. 28-41. doi:10.1016/j.eiar.2009.04.001

Sheng, P. P. & Etsell, T. H. (2007). Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia. *Waste Management and Research*, Vol. 25, s. 380-383. doi:10.1177/0734242X07076946

Soldán, P., Pavonič, M., Bouček, J. & Kokeš, J. (2001). Baia Mare Accident—Brief Ecotoxicological Report of Czech Experts. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 49(3), s. 255-261. doi:10.1006/eesa.2001.2070

Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources—A review. *Hydrometallurgy*, Vol. 115-116, s. 30-51. doi:10.1016/j.hydromet.2011.12.012

Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., & Böni, H. (2005). Global perspectives on e-waste. *Environmental and Social Impacts of Electronic Waste Recycling*, Vol. 25(5), s. 436-456. doi:doi:10.1016/j.eiar.2005.04.001

Wills, B. A. & Napier-Munn, T. (2006). *Mineral Processing Technology. An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery* (7. painos). Elsevier Science & Technology Books. ISBN: 0750644508

Yang, X., Moats, M. S. & Miller, J. D. (2010). Gold dissolution in acidic thiourea and thiocyanate solutions. *Electrochimica Acta*, Vol. 55(11), s. 3643-3649. doi:10.1016/j.electacta.2010.01.105

Yang, X., Moats, M. S., Miller, J. D., Wang, X., Shi, X. & Xu, H. (2011). Thiourea-thiocyanate leaching system for gold. *Hydrometallurgy*, Vol. 106(1-2), s. 58-63. doi:10.1016/j.hydromet.2010.11.018

Yannopoulos, J. C. (1991). *The Extractive Metallurgy of Gold*. Van Nostrand Reinhold. ISBN: 0-442-31797-2

Yazici, E. Y. & Deveci, H. (2015). Cupric chloride leaching (HCl–CuCl<sub>2</sub>–NaCl) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs). *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 134, s. 89-96. doi:10.1016/j.minpro.2014.10.012

Ylä-Mella, J., Poikela, K., Lehtinen, U., Keiski, R. L. & Pongrácz, E. (2014). Implementation of Waste Electrical and Electronic Equipment Directive in Finland: Evaluation of the collection network and challenges of the effective WEEE management. *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 86, s. 38-46. doi:10.1016/j.resconrec.2014.02.001

Zhang, Y., Liu, S., Xie, H., Zeng, X. & Li, J. (2012). Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *The Seventh International Conference on Waste Management and Technology (ICWMT 7)*, Vol. 16, s. 560-568. doi:10.1016/j.proenv.2012.10.077

## LIITTEET

**Liite A.** Kuningasvesi- ja tiosulfaattiliuotusten tulokset ja liuotusparametrit.

Aika (min)	Au Aqua regia (mg/l)	Laimennus-suhde	Au Tiosulfaatti (mg/l)	Laimennus-suhde	Ag Tiosulfaatti (mg/l)	Laimennus-suhde
10	0,440	0,2	22,704	0,2	0,359	0,2
20	0,386	0,2	51,755	0,1	1,604	0,02
30	0,425	0,2	70,530	0,1	0,991	0,1
60	0,446	0,2	134,656	0,1	0,373	0,1
120	1,139	0,2	105,393	0,1	0,224	0,1
180	2,036	0,2	88,430	0,1	1,008	0,02
240	2,129	0,2				
300	2,138	0,2				

	AR	Tiosulfaatti
<b>Liuosmäärä lopussa (ml)</b>	865	550
Lämpötila (°C)	70	50
Piirikortteja, korkeakultaisia (g)	50,29	50,62
Normiromun kultapitoisuus (ppm)	332	332
Normiromun hopeapitoisuus (ppm)	1660	1660

**Liite B.** Kuparikloridiliuotuksen tulokset ja liuotusparametrit. Laimennussuhteet kullalle, hopealle ja raudalle olivat 1/50 sekä kuparille 1/2500. Korkeakultaisen piirikorttiromun kultapitoisuus oli 332 ppm, hopeapitoisuus 1660 ppm, rautapitoisuus 41000 ppm ja kuparipitoisuus 23700 ppm. Kultapinnoitetulle vastaavat luvut olivat 372 ppm, 245 ppm, 37300 ppm ja 250000 ppm.

Lämpötila (°C)	90	60	90	75	75	60
Cu <sup>2+</sup> -pitoisuus (mg/l)	10	0,01	0,01	0,31	0,31	10
Liuosmäärä lopussa (ml)	630	770	770	800	760	810
Korkeakultaisia piirikortteja (g)	25,3	25,4	25,2	25,9	25,4	24,2
Kultapinnoitettuja piirikortteja (g)	25,2	24	24,5	24,5	24,8	25,2
pH ennen liuotusta	0,75	1,3	0,79	0,82	-0,44	-
Aika (min)	Au (mg/l)	Au (mg/l)	Au (mg/l)	Au (mg/l)	Au (mg/l)	Au (mg/l)
10	1,240	1,939	0,450	2,110	5,535	0,822
20	1,347	1,910	0,370	2,295	4,951	0,917
30	1,415	1,762	0,273	2,345	5,316	0,910
60	1,473	2,097	0,404	2,571	5,709	1,098
120	1,870	2,081	0,335	2,413	4,976	1,174
180	2,257	2,125	0,463	2,511	6,092	1,165
Aika (min)	Ag (mg/l)	Ag (mg/l)	Ag (mg/l)	Ag (mg/l)	Ag (mg/l)	Ag (mg/l)
10	2,072	0,531	0,731	1,135	2,346	-
20	4,087	0,371	0,408	0,747	1,238	-
30	4,808	0,341	0,372	0,640	1,289	-
60	8,009	0,304	0,445	0,534	1,249	-
120	11,115	0,427	1,886	1,611	2,977	-
180	13,896	0,760	2,223	3,391	4,450	-
Aika (min)	Fe (mg/l)	Fe (mg/l)	Fe (mg/l)	Fe (mg/l)	Fe (mg/l)	Fe (mg/l)
10	56,798	44,933	35,465	12,774	10,204	-
20	76,999	35,034	22,583	16,462	8,807	-
30	7,384	21,146	12,888	17,159	10,926	-
60	6,079	19,900	13,153	18,981	11,382	-
120	4,713	18,956	12,453	35,213	3,987	-
180	5,871	21,897	6,603	4,697	0,679	-
Aika (min)	Cu (mg/l)	Cu (mg/l)	Cu (mg/l)	Cu (mg/l)	Cu (mg/l)	Cu (mg/l)
10	10115,807	69,505	81,392	171,112	222,020	-
20	11499,925	30,413	60,745	59,541	149,218	-
30	10980,023	45,328	53,968	15,489	235,512	-
60	8567,213	46,735	155,971	54,969	481,791	-
120	7689,214	138,174	907,418	689,387	1382,797	-
180	8293,808	311,385	1246,341	1280,674	837,874	-



**Liite C. Sähkökemiallisten mittausten tulokset ja liuotusparametrit.**

Aika	Lämpö- tila (°C)	NaCl Virta (mA)	Au liuokseen katodille (mg/l)	Au (mg/l)	Ag liuokseen katodille (mg/l)	Ag (mg/l)	Pd liuokseen katodille (mg/l)	Pd (mg/l)	Zn liuokseen katodille (mg/l)	Zn (mg/l)	Cu liuokseen katodille (mg/l)	Cu (mg/l)	Jännitteen keskiarvo (mV)	Korkea- kultainen piirikortti (g)	Kulta- pinnoitettu piirikortti (g)	Loppu- tilavuus Kat. til. (ml)	Lisäaineet		
30	25	1	30	7,09	6,76	0,51	0,50	-5,88	-10,97	2,20	3,09	-	-	1213	7,0	9,8	780	265	-
30	25	1	60	3,68	4,04	0,31	0,65	-6,81	-4,68	1,71	2,03	-	-	5015	8,0	8,3	770	250	-
30	50	1	30	7,58	8,30	0,39	0,42	-5,78	-5,84	2,25	2,88	-	-	160	6,3	7,8	760	250	-
30	50	1	60	0,74	1,68	1,11	1,30	-3,05	-5,77	1,94	2,73	-	-	4116	7,7	10,6	770	250	-
30	25	2	30	5,12	5,05	-0,01	0,64	-4,63	-4,51	1,83	2,61	-	-	4910	7,8	8,6	770	270	-
30	25	2	60	4,62	5,90	0,28	0,48	-5,71	-7,35	1,86	2,39	-	-	762	8,3	6,7	770	250	-
30	50	2	30	1,39	1,98	0,92	1,57	1,57	-6,07	1,91	3,02	-	-	4208	5,7	8,6	790	250	-
30	50	2	60	1,43	2,74	1,09	1,20	-5,09	-0,50	2,01	6,89	-	-	108	7,6	7,7	780	250	-
45	37,5	1,5	45	2,58	3,97	0,79	2,58	-5,84	-4,72	1,92	3,64	-	-	4883	6,8	9,0	770	250	-
45	37,5	1,5	45	2,87	3,27	0,70	1,19	-3,43	-5,35	2,35	2,63	-	-	1868	8,0	6,6	780	240	-
60	25	1	30	5,65	6,67	1,53	1,53	3,15	2,64	-	-	-	-	2115	7,0	8,9	760	250	-
60	25	1	60	6,82	7,25	0,73	1,32	5,95	6,63	3,02	2,97	-	-	2708	6,0	9,9	780	280	-
60	50	1	30	6,41	7,09	0,61	1,28	-4,36	-0,01	1,44	3,08	-	-	3006	8,2	6,7	750	265	-
60	50	1	60	7,85	8,98	0,69	1,45	7,94	7,71	4,89	1,89	-	-	3263	6,3	7,2	780	250	-
60	25	2	30	5,98	8,33	0,71	1,00	7,44	7,31	5,29	2,20	-	-	1299	8,4	9,2	760	250	-
60	25	2	60	7,90	8,28	0,59	0,90	5,19	4,33	2,51	2,58	-	-	4905	8,9	7,0	790	250	-
60	50	2	30	6,65	7,52	0,59	1,11	-1,69	0,55	1,59	3,41	-	-	-171	5,9	8,9	770	250	-
60	50	2	60	6,57	5,97	1,75	1,75	2,20	3,61	-	-	-	-	3515	7,0	10,0	770	250	-
60	75	3	100	6,75	9,09	2,00	8,06	-	-	-	-	2,04	68,11	-	24,0	25,1	800	15	-
60	75	3	100	10,16	11,56	2,01	2,55	-	-	-	-	0,43	58,51	-	24,1	26,0	780	20	5 ml 37 % HCl
4020	25	3	0	9,91	-	2,02	-	-	-	-	-	-5,38	-	24,1	26,0	630	-	5 ml 37 % HCl	-

Laimennussuhteet kaikille sähkökemiallisille liuotuksille olivat 1/50. Korkeakultaisen romun kultapitoisuus on 332 ppm, hopeapitoisuus 1660 ppm, palladiumpitoisuus 314 ppm, sinkkipitoisuus 38600 ppm ja kuparipitoisuus 237000 ppm. Vastaavat arvot kultapinnoitetulle piirikorttromulle ovat 372 ppm, 245 ppm, 52 ppm, 14600 ppm ja 250000 ppm.